COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

Imprimerie de Ch. Lahure (ancienne maison Crapelet)
rue de Vaugirard, 9, près de l'Odéon.

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

PAR

M. V. REGNAULT

Ingénieur en chef des Mines
Directeur de la Manufacture impériale de Sèvres
Professeur au Collége de France et à l'École Polytechnique
Membre de l'Académie des Sciences, de la Société royale de Londres
des Académies de Berlin, de St-Pétersbourg, de Madrid, de Stockholm, de Turin
d'Upsal, de Philadelphie, de la Société italienne, etc., etc.

TOME QUATRIÈME

—

QUATRIÈME ÉDITION

—

PARIS

VICTOR MASSON
Place de l'École de Médecine, 17

LANGLOIS ET LECLERCQ
Rue des Mathurins-Saint-Jacques, 10

1854

COURS

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE.

QUATRIÈME PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

INTRODUCTION.

§ 1245. Nous étudierons dans cette quatrième partie les substances qui se trouvent dans les êtres organisés, et celles que l'on en dérive par les diverses réactions chimiques de nos laboratoires. La plupart de ces substances peuvent être assimilées à celles que nous avons étudiées dans la chimie minérale. De même que ces dernières, elles sont susceptibles de *cristalliser* par voie de fusion, de sublimation ou de dissolution. Elles peuvent se combiner soit avec les acides, soit avec les bases, ou être décomposées en éléments acides et en éléments basiques. Leurs combinaisons sont assujetties aux lois des proportions définies, comme celles des substances de la chimie minérale. En un mot, elles ne présentent aucun caractère particulier, qui permette, dans une classification méthodique, de les séparer des composés de la chimie minérale ; l'origine, seule, les distingue de ceux-ci. Nous n'en avons admis la séparation que parce qu'elle facilite l'étude de ces substances, en général d'une composition complexe, et dont les propriétés sont plus faciles à saisir lorsqu'on est déjà familiarisé avec les réactions, ordinairement plus simples, de la chimie minérale.

Il existe cependant, dans les êtres organisés, un certain nombre de substances qui diffèrent beaucoup, par plusieurs propriétés physiques essentielles, de celles dont nous venons de parler : ce sont les substances qui constituent les organes des végétaux et des animaux. Elles se distinguent par leur insolubilité dans les dissolvants, et par les formes toutes particulières qu'elles ont prises sous l'influence de la vie. Elles subissent dans les êtres organisés, une foule de transformations, souvent sans éprouver de changement notable dans leur composition élémentaire, et deviennent ainsi propres à remplir les rôles très-divers auxquels elles sont destinées dans la vie organique. On ne parvient jamais à leur faire prendre des formes cristallines, et toutes les fois qu'on les transforme en substances cristallisées, ou qu'on les fait entrer dans des combinaisons soumises aux lois ordinaires des proportions définies, et susceptibles de cristalliser, il est facile de reconnaître qu'elles ont subi une altération complète, et que les nouvelles substances doivent être regardées comme très-différentes des premières, bien qu'elles présentent souvent une composition élémentaire identique.

Nous appellerons ces composés *substances organisées*, pour les distinguer des autres substances que l'on rencontre dans les êtres vivants, et que l'on confond avec elles sous le nom général de *substances organiques*, qui ne doit être considéré que comme rappelant leur origine commune. Il convient, cependant, de n'appliquer ce dernier nom qu'aux substances du règne organique qui ne se trouvent pas également dans le règne minéral.

§ 1246. Quelques substances organiques ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. Le plus grand nombre des substances qui se trouvent dans les végétaux renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ; celles qui constituent les organes des animaux sont composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Des composés quaternaires semblables se rencontrent dans presque toutes les parties des végétaux, principalement dans les graines, auxquelles elles donnent la propriété de satisfaire à l'alimentation des animaux. Mais on rencontre aussi dans les êtres organisés des substances qui renferment un plus grand nombre de corps simples; ainsi, quelques-unes contiennent du soufre, d'autres du phosphore. Les animaux qui sont pourvus d'un étui pierreux, ou de coquilles, contiennent une grande proportion de carbonate de chaux ; celui-ci forme presque exclusivement leur enveloppe solide. Le squelette des animaux vertébrés renferme une grande quantité de phosphate et une quantité moindre de carbonate de chaux. Enfin, dans tous les végétaux, et dans tous les animaux, on trouve des sels formés

par des bases minérales, combinées soit avec des acides minéraux, soit avec des acides organiques. Ces sels paraissent souvent essentiels à l'existence et au développement de l'être organisé. Les principales bases minérales que l'on rencontre dans les êtres organisés sont : la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse. Les acides minéraux sont : l'acide carbonique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide azotique et l'acide silicique. On trouve en outre des chlorures de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium ; plus rarement, des brômures et des iodures. Ces substances minérales, à l'exception de l'acide azotique, se retrouvent dans les cendres que laissent les êtres organisés, après leur combustion.

On peut ranger parmi les substances organiques, le carbone et ses combinaisons avec l'oxygène, car, le plus souvent, c'est de ces substances qu'on les retire. L'ammoniaque peut y être placée avec plus de raison encore, car c'est toujours avec des matières organiques que nous préparons cette base. Nous ne reviendrons, cependant, pas sur ces corps qui ont été étudiés dans les précédentes parties du cours.

§ 1247. On peut distinguer dans les divers composés organiques:

1° Des composés dont on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la constitution et la nature ; nous les nommerons *principes immédiats ;*

2° Des composés de deux ou de plusieurs principes immédiats, unis *en proportions définies ;*

3° Des composés formés par la réunion, *en proportion indéfinie*, soit de principes immédiats, soit de combinaisons définies de ces mêmes principes.

Nous ne donnerons le nom d'*espèce* qu'aux composés des deux premières classes. Les substances de la troisième classe seront pour nous des *mélanges* de plusieurs espèces ; mélanges qu'il est toujours possible de séparer, soit par des opérations mécaniques, soit par des procédés chimiques convenablement appropriés, et qui n'altèrent pas la nature des espèces.

On donne le nom d'*analyse immédiate* aux opérations mécaniques ou chimiques ayant pour but de séparer les espèces qui constituent immédiatement les êtres organisés. On appelle *analyse élémentaire* les opérations par lesquelles on détermine la nature et les proportions des corps simples qui composent ces êtres. On applique ordinairement l'analyse élémentaire aux espèces, parce que la connaissance de leur composition fournit un des meilleurs caractères pour les définir rigoureusement.

ANALYSE IMMÉDIATE DE SUBSTANCES ORGANIQUES.

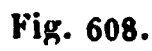
§ 1248. L'analyse immédiate des substances organiques est le problème le plus difficile de cette partie de la chimie. La grande instabilité des matières organiques, la facilité avec laquelle elles se transforment sous l'influence des agents chimiques, et la grande diversité de leur nature ne permettent pas de poser des règles aussi nettes que pour l'analyse des substances minérales.

Le triage mécanique à la loupe et au microscope présente un moyen de séparation qui réussit dans plusieurs circonstances; dans quelques cas, on peut employer la lévigation, en mettant le mélange des matières en suspension dans l'eau; les diverses espèces insolubles qui le constituent s'y déposent plus ou moins rapidement selon les différences de densité et de forme.

Les *dissolvants neutres*, c'est-à-dire ceux qui n'exercent pas d'action chimique sur les espèces organiques que l'on veut séparer, fournissent le moyen le plus ordinaire par lequel on parvient à isoler ces espèces. Les dissolvants neutres. les plus usités, sont l'eau, l'alcool à divers degrés de concentration, l'éther, l'esprit de bois, le sulfure de carbone et le chloroforme. On les emploie tantôt à froid, tantôt à chaud; mais, dans ce dernier cas, il est important de s'assurer si quelques-unes des espèces organiques ne se modifient pas à la température à laquelle on opère. A l'aide des dissolvants neutres, on sépare les substances organiques mélangées, en substances qui se dissolvent dans le liquide, et en substances qui y sont insolubles. Les dissolutions, soumises à une évaporation lente, dans des conditions convenables de température, laissent souvent déposer, successivement, les espèces à l'état de cristaux, et on parvient ainsi à les isoler. La séparation est ordinairement incomplète par cette première cristallisation; mais, en redissolvant dans le même liquide les dépôts cristallins qui se sont formés successivement, et les soumettant à de nouvelles cristallisations, on parvient à isoler les espèces à l'état de pureté.

La séparation complète d'une substance soluble non volatile, au moyen d'un dissolvant, exige souvent une quantité considérable de ce liquide, surtout lorsque cette substance est renfermée dans les cellules de parties végétales qui ne peuvent pas être facilement réduites en poudre impalpable. On emploie souvent alors un procédé qui donne une séparation très-complète de la substance et permet d'économiser le dissolvant; on l'emploie principalement pour les séparations par l'éther. La matière qui doit être soumise à l'action du dissolvant est placée en poudre grossière dans une al-

longe B (fig. 608), dont le col *c* est bouché par un tampon d'amiante. Le col de cette allonge s'engage dans un ballon A à deux tubulures, disposé dans un bain-marie D. Un ballon C à trois tubulures surmonte l'allonge ; il porte à son ouverture supérieure un tube de sûreté S, et à sa tubulure laterale *b* un tube *ba* dont la seconde extrémité s'engage dans la tubulure *a* du ballon A.


Fig. 608.



On verse par le tube de sûreté S la quantité d'éther que l'on veut faire agir sur la matière placée dans l'allonge, et l'on maintient, à l'aide d'une lampe à alcool F, le bain-marie à une température supérieure de quelques degrés à celle de l'ébullition de l'éther. Le liquide suinte à travers la substance placée dans l'allonge B, et, après avoir exercé son action dissolvante, il tombe dans le ballon A. L'éther distille, passe par le tube *ab*, se condense dans le ballon C et coule de nouveau dans l'allonge, tandis que la substance dissoute par l'éther, n'étant pas volatile, reste dans le ballon A. En continuant l'opération pendant plusieurs heures, on fait agir la même quantité d'éther, et toujours à l'état de pureté, un grand nombre de fois sur la matière, et on epuise celle-ci d'une manière parfaite.

Si l'on voulait faire agir un dissolvant volatil qui entrât en ébullition à une température supérieure à 80° ou 90°, il faudrait remplacer l'eau du bain-marie par de l'huile, que l'on maintiendrait à une température supérieure de 15 à 20° à celle de l'ébullition du dissolvant. Le thermomètre *t* sert à régler la température.

En soumettant un mélange d'espèces organiques à l'action successive des divers dissolvants, on réussit ordinairement à le séparer en plusieurs parties, dont chacune est formée par un mélange plus simple que le mélange primitif. En appliquant avec intelligence l'action des dissolvants neutres, on parvient même à séparer des matières qui ne présentent pas de grandes différences de solu-

bilité dans le même dissolvant. Nous en verrons des exemples remarquables dans l'analyse immédiate des corps gras.

On emploie souvent avec succès des dissolvants qui exercent une véritable action chimique sur les espèces organiques composant le mélange; mais il est essentiel que cette action chimique ne détermine pas, dans l'espèce, une modification telle, que celle-ci ne puisse plus être ramenée à l'état où elle se trouvait dans le mélange. Cette action doit se borner, soit à de simples combinaisons de l'espèce avec la matière du dissolvant, soit à une décomposition en ses espèces simples d'une espèce composée; une ou plusieurs de ces espèces se combinent alors avec la matière du dissolvant, et forment des composés solubles dont les espèces simples peuvent être séparées sans altération. Ainsi, un sel insoluble, formé par un acide organique avec une base minérale ou organique, peut être décomposé par une dissolution de potasse ou de carbonate de potasse, de manière que l'acide organique entre dans une combinaison soluble avec l'alcali, dont on peut ensuite le séparer sans altération.

On emploie, souvent aussi, des dissolvants acides. Supposons, par exemple, une base organique insoluble, combinée avec un acide organique ou minéral, et formant un sel insoluble; en traitant la matière par une dissolution faible d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, on dissout la base organique, et, en sursaturant la liqueur par de la potasse ou par de l'ammoniaque, on précipite la base organique insoluble.

On emploie quelquefois les sels métalliques, pour opérer des doubles décompositions dans les dissolutions qu'on obtient en traitant les mélanges organiques par les dissolvants neutres ou alcalins. Ainsi, un grand nombre d'acides organiques forment avec le protoxyde de plomb des sels insolubles. Si donc on verse de l'acétate de plomb dans leurs dissolutions préalablement neutralisées par de la potasse ou de l'ammoniaque, il se précipite un sel insoluble formé par l'oxyde de plomb avec l'acide organique. Ce précipité, bien lavé, est mis en suspension dans l'eau, à travers laquelle on fait passer un courant de gaz sulfhydrique; le plomb se transforme en sulfure de plomb insoluble; l'acide organique se sépare et se dissout ordinairement dans le liquide.

Plusieurs substances organiques, qui ne s'altèrent pas à l'air en présence des dissolvants neutres et à la température ordinaire, absorbent, au contraire, rapidement, l'oxygène au contact d'une liqueur alcaline; elles se transforment en acides qui se combinent avec l'alcali. Il est donc important, quand on emploie des dissolvants alcalins, de s'assurer par une expérience préliminaire que

cet effet n'a pas lieu. Il suffit d'introduire une petite quantité de la substance organique et du dissolvant alcalin dans une cloche graduée, remplie d'air sur le mercure, et de reconnaître si cet air diminue de volume.

§ 1249. On isole certaines matières organiques par distillation; mais ce procédé doit être employé avec la plus grande circonspection, et il est nécessaire de s'assurer si le produit distillé préexistait réellement dans le mélange, ou s'il résulte des altérations que la chaleur a fait subir aux matières primitives. Le plus souvent, on est obligé d'opérer la distillation, ou la sublimation, à une température inférieure à celle de l'ébullition des matières volatiles sous la pression ordinaire de l'atmosphère ; car la température de l'ébullition est souvent assez élevée pour altérer les autres espèces organiques qui existent dans le mélange. On chauffe alors les matières au milieu d'un courant de vapeur d'eau ; les vapeurs de l'espèce organique volatile, ayant une tension considérable à la température de 100°, sont continuellement entraînées par la vapeur aqueuse, et se condensent avec elle. C'est par ce procédé que l'on isole un grand nombre d'huiles essentielles odorantes, contenues dans les plantes.

Souvent, en appliquant la distillation aux substances organiques, on obtient un mélange de plusieurs espèces volatiles, solubles les unes dans les autres, et qu'on ne parvient pas à séparer en les engageant dans des combinaisons chimiques. Lorsque ces espèces sont inégalement volatiles, on réussit, en les soumettant à des distillations successives et en fractionnant les produits, à obtenir une séparation, sinon absolue, du moins assez complète pour qu'on puisse étudier les propriétés des espèces. Cette séparation présente des difficultés d'autant plus grandes, que la différence entre les points d'ébullition est plus petite. Il est souvent plus avantageux, au lieu de distiller le mélange sous la pression ordinaire de l'atmosphère, de le faire bouillir sous une pression beaucoup plus faible, parce que, alors, le rapport entre leurs forces élastiques devient souvent beaucoup moindre. Pour fixer les idées, nous prendrons un exemple.

Supposons un mélange d'alcool et d'éther, à peu près à proportions égales. L'alcool seul bout à 78°,5, et l'éther isolé à 34°,7 sous la pression de 760^{mm}. Admettons, quoique cette supposition ne soit pas tout à fait exacte, que le mélange d'alcool et d'éther entre en ébullition à 34°,7. La tension normale de la vapeur d'éther est à cette température de 760^{mm}, tandis que celle de l'alcool est de 103^{mm} ; le rapport entre les deux tensions est donc 0,136. Il est clair que les premières portions qui passeront à la distillation renfermeront beaucoup plus d'éther que d'alcool, mais qu'elles con-

tiendront néanmoins une proportion assez considérable de ce dernier corps, puisque le rapport des deux tensions est représenté par la fraction 0,136. Si l'on fait, au contraire, bouillir le mélange sous une pression assez faible pour que la température d'ébullition soit de 0°, la tension normale de l'alcool à cette température étant 12^{mm},5, et celle de l'éther 182^{mm},0, le rapport entre les deux forces élastiques n'est plus que de 0,068, beaucoup plus faible, par conséquent, qu'à la température de 34°,7. Si donc, on enveloppe de glace la cornue qui renferme le mélange, et qu'on produise la distillation en raréfiant l'air à l'aide de la machine pneumatique, la proportion d'alcool qui passera à la distillation en même temps que l'éther, ne sera guère que la moitié de celle qui distillait avec l'éther à la température de 34°,7. Cette proportion sera encore plus faible si l'on enveloppe la cornue d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin à —10°. En effet, à cette température, la tension de la vapeur d'alcool est 6^{mm},4 ; celle de la vapeur d'éther 113^{mm},5 ; et le rapport des deux forces élastiques n'est plus que de 0,056 *.

Nous nous bornerons à ces indications générales sur les principaux procédés employés dans l'analyse immédiate des mélanges organiques; nous aurons, par la suite, occasion d'en citer un grand nombre d'exemples, qui préciseront mieux l'esprit de ces méthodes.

* L'appareil que l'on emploie pour ces distillations sous de faibles pressions consiste en une cornue A (fig. 608 *bis*) disposée dans une petite chaudière remplie de glace ou de mélange réfrigérant. La cornue est adaptée à un récipient tubulé ordinaire B, mais dont les bouchons sont recouverts de cire à cacheter. Le récipient est disposé dans un vase, de manière à pouvoir être plongé entièrement dans un mélange réfrigérant de chlorure de calcium cristallisé et de glace; ce mélange doit présenter nécessairement une température beaucoup plus basse que celui qui enveloppe la cornue. A la seconde tubulure du récipient, est adapté un tube de plomb, muni d'un robinet *r* que l'on fait communiquer avec la machine pneumatique. On fait le vide jusqu'à ce que le liquide de la cornue entre en ébullition : on ferme alors le robinet *r*, et on laisse la distillation se faire à la faveur de la différence de température qui existe entre la cornue et le récipient. On arrête à volonté la distillation, en laissant rentrer l'air dans l'appareil par le robinet *r*.



Fig. 608 *bis*.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

§ 1250. La plupart des procédés que les chimistes emploient pour déterminer la composition élémentaire des substances organiques, ont déjà été exposés dans les précédentes parties du cours. Nous croyons cependant utile de les réunir ici avec de nouveaux détails, et en indiquant les diverses précautions qu'il faut apporter, suivant la nature et les propriétés physiques des matières organiques que l'on soumet à l'analyse.

Nous avons dit (§ 1246) que le plus grand nombre des substances extraites du règne végétal se composaient seulement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; qu'un certain nombre d'espèces végétales et la plupart des substances animales renfermaient, en outre, de l'azote; enfin, que quelques substances organiques contenaient du soufre et du phosphore. Cependant, en soumettant les substances organiques aux diverses réactions de nos laboratoires, on obtient d'autres substances, qui ne sont pas des substances organiques proprement dites puisqu'elles n'ont pas été extraites directement du règne organique, mais dont l'étude présente un haut intérêt, et qu'il importe d'analyser. Ces substances, produites par les réactions chimiques, renferment souvent des éléments qui n'ont pas été rencontrés dans les substances organiques proprement dites; par exemple : du chlore, du brôme, de l'iode, de l'arsenic, etc. De plus, les espèces organiques qui jouent le rôle d'acides, peuvent former des sels avec les bases minérales; les espèces organiques qui sont des bases forment des sels avec les acides minéraux. Or, l'étude de ces sels présente un grand intérêt, parce qu'ils sont souvent plus faciles à obtenir à l'état de pureté que les espèces organiques isolées, et leur analyse fournit des éléments très-précieux. pour déterminer la composition et la constitution de ces espèces. On voit, d'après cela, que le chimiste qui se livre à l'analyse des substances organiques a souvent à rechercher des éléments différents de ceux qui existent naturellement dans ces substances, et que la présence de ces nouveaux éléments le force, quelquefois, à modifier ses procédés ordinaires.

Détermination du carbone et de l'hydrogène.

§ 1251. La détermination du carbone et de l'hydrogène d'une matière organique se fait toujours en brûlant complétement cette matière, soit par l'oxygène libre, soit par l'oxygène contenu dans un oxyde métallique facilement réductible. L'hydrogène se change en eau, que l'on condense sur une substance avide d'humidité,

telle que le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique concentré; le carbone passe à l'état d'acide carbonique, qui se combine avec une quantité pesée de potasse caustique; l'augmentation de poids de la potasse représente le poids de l'acide carbonique formé.

On emploie, généralement, l'oxyde de cuivre, CuO, pour opérer la combustion. Cet oxyde peut être préparé par plusieurs procédés, et il présente, dans chaque cas, quelques propriétés spéciales, sur lesquelles il convient d'insister.

Un des procédés les plus simples consiste à griller de la tournure de cuivre dans la moufle d'un fourneau de coupelle (fig. 594) chauffée au rouge. La surface du cuivre s'oxyde; après plusieurs heures de grillage, on retire la matière et on la broie dans un mortier pour détacher l'oxyde qui s'est formé à la surface des lamelles de cuivre, et pulvériser celles qui se sont entièrement transformées en oxyde. On passe la matière sur un tamis à larges mailles, qui retient les lamelles métalliques, et on les soumet à un nouveau grillage. On obtient ainsi un oxyde en grains grossiers, lequel n'attire que très-faiblement l'humidité de l'air. On prépare un oxyde plus fin, et également très-peu hygrométrique, en remplaçant la tournure de cuivre par du cuivre précipité chimiquement, ou produit en décomposant l'acétate de cuivre par la chaleur.

On obtient de l'oxyde de cuivre en poudre très-fine, et d'une réduction plus facile que celui qui a été préparé par grillage, en dissolvant le métal dans l'acide azotique, évaporant la dissolution à siccité, et calcinant pendant une heure, au rouge sombre, le sous-azotate de cuivre qui reste après l'évaporation. L'oxyde, broyé, se présente sous la forme d'une poudre fine, d'un noir velouté; il est très-propre à la combustion des matières organiques; mais il attire promptement l'humidité de l'air, et nécessite, à cause de cela, de grandes précautions dans l'analyse, si l'on veut obtenir un dosage exact de l'hydrogène.

L'oxyde de cuivre, que produit la décomposition du carbonate de cuivre par la chaleur, convient également très-bien à la combustion des matières organiques; mais il est au moins aussi hygrométrique que l'oxyde préparé par la calcination du nitrate. Au reste, on affaiblit notablement cette propriété qu'a l'oxyde de cuivre d'absorber l'humidité de l'air, en le chauffant plus longtemps et à une plus haute température; mais il prend alors plus d'agrégation, et se réduit plus difficilement par des matières combustibles.

On remplace, quelquefois, l'oxyde de cuivre par le chrômate de plomb, $PbO.CrO^3$. Les matières organiques brûlent facilement au contact de ce sel, et comme le chrômate fond à une température

assez basse, on élève la température à la fin de la combustion, de manière à déterminer la fusion. Les dernières parcelles de charbon qui peuvent rester après la décomposition de la matière organique, arrivent ainsi forcément au contact de la substance comburante, et leur combustion est nécessairement complète. Le chrômate de plomb présente un autre avantage : il est moins hygrométrique que l'oxyde de cuivre, de sorte que le dosage de l'hydrogène peut être plus précis. Le chrômate de plomb doit être fondu préalablement dans un creuset de terre ; on le coule en plaque sur une feuille de cuivre; on le réduit en poudre, et on le renferme immédiatement dans un flacon à l'émeri, bien sec.

L'oxyde de cuivre, avant de servir à une combustion, doit être chauffé au rouge dans un creuset de terre, afin de détruire les poussières organiques avec lesquelles il peut être mélangé, et de chasser l'humidité qu'il a enlevée à l'air. Le creuset, au sortir du feu, est placé sous une cloche renfermant quelques morceaux de chaux vive, où on le laisse refroidir. On l'emploie souvent avant qu'il soit complétement froid, parce qu'on a moins à craindre qu'il n'attire l'humidité de l'air pendant les manipulations.

§ 1252. La combustion de la matière organique a lieu dans des conditions un peu différentes suivant la nature de cette substance; nous distinguerons différents cas.

Nous supposerons, d'abord, que la substance organique ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous aurons encore plusieurs points à examiner, suivant l'état de la substance et sa plus ou moins grande volatilité ; mais admettons que la substance est solide, non volatile, et qu'elle ne se décompose pas au-dessous de 100°.

La combustion se fait dans un tube *ab* (fig. 609), en verre aussi difficilement fusible que possible, et de 15 millimètres environ de diamètre intérieur. On donne à ce tube une longueur de $\frac{1}{2}$ mètre; on l'étire, à l'une de ses extrémités, en pointe fermée *c* que l'on relève en l'air. L'autre extrémité *a* reste ouverte, mais on arrondit légèrement ses bords à la lampe, afin qu'ils ne déchirent pas le bouchon que l'on y adaptera. Les bouchons doivent être en liége fin et de première qualité; on les coupe aux dimensions convenables avec un couteau très-tranchant, ou avec un rasoir. Leur surface reste ainsi très-lisse, et il n'y a pas à craindre qu'ils en détache des petites parcelles qui, en tombant dans le tube à combustion, pourraient rendre l'analyse fautive. Les bouchons doivent être des-

a Fig. 609. *c*

séchés dans une étuve à la température de 100° afin qu'ils ne puissent pas abandonner sensiblement d'humidité.

Le tube de verre, destiné à l'analyse, et que nous appellerons *tube à combustion*, doit être très-propre ; on l'essuie intérieurement avec du papier joseph attaché autour d'une tige. On le chauffe ensuite dans toute sa longueur, et l'on y introduit un tube ouvert aux deux bouts, fixé à la buse d'un soufflet. On détermine ainsi un courant d'air qui enlève les dernières traces d'humidité, puis on ferme immédiatement le tube avec un bouchon. Comme le tube à combustion peut encore contenir quelques poussières organiques, on y introduit une petite quantité d'oxyde de cuivre chaud, récemment calciné ; en secouant le tube, on fait frotter l'oxyde le long des parois. On rejette ensuite cet oxyde qui entraîne les parcelles nuisibles.

La matière organique, destinée à l'analyse, ayant été préalablement réduite en poudre fine, on pèse très-exactement la portion qui doit être soumise à la combustion, et qui varie de $0^{gr},300$ à $0^{gr},500$. On en prend cependant quelquefois des poids plus considérables, lorsque la substance renferme peu de carbone ou d'hydrogène, ou lorsqu'on veut atteindre une très-grande précision dans l'analyse. La pesée se fait dans un petit tube de verre bouché à un bout. Si la matière attire facilement l'humidité de l'air, il faut que le petit tube puisse être fermé par un bouchon à l'émeri.

Le mélange de la matière organique avec l'oxyde de cuivre se fait dans un mortier de porcelaine vernissée, ou de verre, que l'on a préalablement chauffé dans une étuve, pour que ses parois soient bien sèches. Il est préférable, cependant, d'employer un mortier métallique (fig. 610), peu profond et bien poli à l'intérieur, parce qu'il est plus facile de le chauffer sans danger, et parce que les surfaces métalliques n'attirent pas l'humidité comme les surfaces vitreuses. L'intérieur du mortier doit être nettoyé, avant de s'en servir, au moyen d'un peu d'oxyde de cuivre que l'on y broie et qu'on rejette ensuite.

Fig. 610.

On commence par placer dans le mortier la quantité d'oxyde de cuivre qu'on veut mélanger avec la substance organique, et qui doit être telle, qu'elle occupe dans le tube à combustion une longueur de 1 à 2 décimètres. On la mesure approximativement, en la puisant dans le creuset au moyen du tube à combustion lui-même. On fait ensuite tomber sur l'oxyde de cuivre placé dans le mortier, la substance organique contenue dans le petit tube, où elle a été pesée ; et, pour qu'il n'en reste aucune quantité adhérente aux parois, on

y passe, à plusieurs reprises, un peu d'oxyde de cuivre que l'on verse ensuite dans le mortier. On broie rapidement la matière avec le pilon, afin de former un mélange uniforme que l'on introduit aussitôt dans le tube à combustion, au fond duquel on a versé préalablement une petite colonne d'oxyde pur, de 3 à 4 centimètres de longueur. A cet effet, on puise immédiatement la matière dans le mortier avec le tube, ou on verse celle-ci, d'abord sur une feuille de cuivre C tournée en spatule (fig. 611), et de là, dans le tube à combustion, surmonté d'un petit entonnoir en cuivre, à large ouverture. On broie dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre, afin d'enlever les parcelles du mélange qui ont pu rester adhérentes à ses parois, et l'on fait tomber cet oxyde dans le tube. Enfin, on achève de remplir le tube avec de l'oxyde de cuivre pur.

Fig. 611.

Si l'oxyde de cuivre est très-fin, il est à craindre que la colonne ne soit pas assez poreuse pour permettre un dégagement facile des gaz. On est alors obligé de ménager, suivant l'arête supérieure du tube placé horizontalement, un petit canal vide par lequel les gaz peuvent s'écouler librement; on y parvient en donnant au tube, suivant son arête inférieure, quelques petits chocs contre une table. Cette précaution est inutile quand on emploie un oxyde grossier, mélangé de tournure grillée.

L'oxyde de cuivre, pendant cette manipulation, a presque toujours fixé une quantité notable d'humidité; il faut la lui enlever si l'on veut avoir un dosage exact de l'hydrogène. A cet effet, on dispose le tube à combustion dans un vase en fer-blanc V (fig. 612), rempli d'eau chaude, et on le met en communication avec une petite pompe pneumatique P, à la seconde tubulure de laquelle on a adapté un tube T, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. En faisant plusieurs fois le vide, à l'aide de la pompe, et laissant chaque fois rentrer l'air qui se dessèche en traversant le tube T, on enlève complétement l'eau hygroscopique; mais ce procédé ne peut être employé que si la substance organique

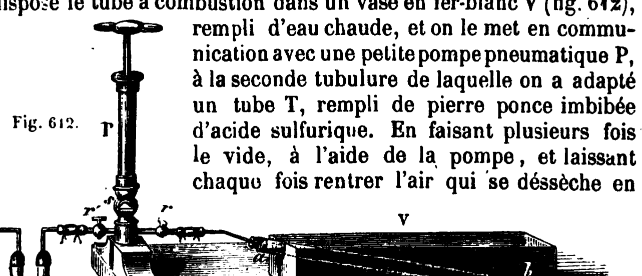
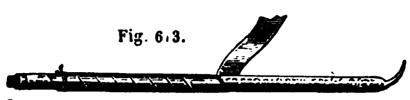


Fig. 612.

ne donne pas de vapeur sensible, dans le vide, à la température de 100°, et si elle n'est susceptible, dans ces circonstances, ni d'abandonner de l'eau, ni de se décomposer. S'il en était autrement, on ne pourrait pas employer le procédé de dessiccation que nous venons d'indiquer, et il faudrait se servir d'oxyde de cuivre plus grossier, plus fortement calciné, et opérer le mélange dans le mortier, aussi rapidement que possible, en évitant d'y projeter l'haleine.

Le tube à combustion étant chargé, on l'enveloppe d'un ruban mince de laiton préalablement recuit, qu'on enroule en spirale comme le montre la figure 613, et que l'on fixe par quelques fils de cuivre. Le tube peut être alors chauffé à une température élevée sans que l'on ait à craindre qu'il s'y forme des soufflures, le verre ramolli étant maintenu par l'enveloppe métallique.


Fig. 613.

Le tube à combustion étant placé sur un fourneau long, en tôle (fig. 614), on y adapte, au moyen d'un bouchon bien sec, l'appareil

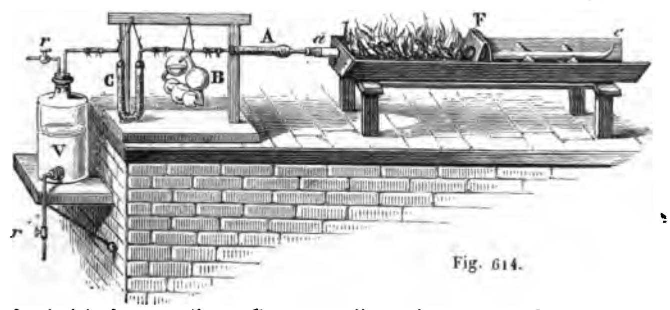
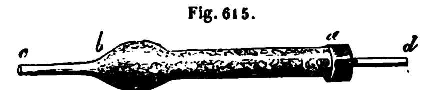


Fig. 614.

destiné à absorber l'eau. Cet appareil consiste en un tube rempli de fragments de chlorure de calcium, disposé comme le montre la figure 615; des tampons de coton, placés en *a* et en *b*, s'opposent à ce que de petites parcelles de chlorure puissent tomber hors du tube. Le bouchon *a* est enveloppé de cire à cacheter, afin que son poids ne puisse pas changer par l'humidité qu'il pourrait absorber ou abandonner, s'il se trouvait au contact de l'air. On remplace quelquefois le tube à chlorure de calcium par un tube en U, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

Fig. 615.


L'acide carbonique formé par la combustion se condense dans une dissolution concentrée de potasse caustique, marquant environ 45° à l'aréomètre de Baumé, et qui est placée dans l'appareil à boules B (fig. 614) que nous avons décrit (page 371, t. I). Cet appareil est adapté, au moyen d'un caoutchouc, à la suite du tube destiné à condenser l'eau. Comme il serait à craindre que la dissolution de potasse, malgré son état de concentration, n'abandonnât une petite quantité d'eau aux gaz très-secs qui la traversent, on attache, à la suite de l'appareil à boules B, un petit tube C en U, renfermant des fragments de potasse caustique qui absorbent, à la fois, la vapeur d'eau et la petite quantité d'acide carbonique échappée à l'absorption dans l'appareil à boules.

Enfin, on adapte, à la suite des appareils, un flacon aspirateur V, dont le bouchon porte un robinet *r*, établissant, ou interceptant à volonté, la communication avec l'air extérieur. A ce flacon, est adapté, d'une manière permanente, un tube en U rempli de ponce sulfurique, destiné à empêcher que de la vapeur d'eau ne passe du flacon aspirateur V dans le tube C (ce tube en U n'est pas représenté sur la figure).

Le tube desséchant A, et l'ensemble des appareils B et C ayant été préalablement pesés très-exactement, l'augmentation de poids qu'ils subissent pendant l'expérience donne, d'un côté l'eau, et de l'autre l'acide carbonique, formés par la combustion.

Quand la disposition de l'appareil est terminée, on enveloppe de charbons incandescents la partie antérieure *a*F du tube à combustion, qui ne renferme que de l'oxide de cuivre pur; et, afin que la chaleur ne se communique pas, par rayonnement, jusqu'aux parties du tube qui renferment le mélange d'oxyde et de matière organique, on interpose un écran double F, découpé dans une feuille de tôle et que la figure 616 représente isolé. Lorsque la partie antérieure du tube est chauffée au rouge, on avance progressivement les charbons vers la partie qui renferme le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique; on se guide pour cela sur le dégagement gazeux, qui ne doit jamais être assez rapide pour qu'on ne puisse pas compter les bulles qui traversent l'appareil à boules. On continue ainsi jusqu'à ce que le tube soit entièrement entouré de charbons. La combustion est alors terminée, le dégagement des gaz s'arrête, et bientôt la potasse remonte dans la boule qui communique avec le tube desséchant, par suite de l'absorption de l'acide carbonique contenu dans cette boule. On fait alors basculer l'appareil à boules, de façon à le faire passer de la position (fig. 617) à la position (fig. 618), et, si les

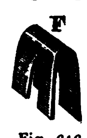


Fig. 616.

boules ont les dimensions convenables, il n'y a plus à craindre que la dissolution de potasse retombe jusque dans le tube desséchant (§ 620). Bientôt, l'absorption de l'acide carbonique continuant, des bulles d'air rentrent dans l'appareil, en traversant la dissolution de potasse. On enlève alors les charbons qui entourent l'extrémité *c* du tube à combustion, et, lorsque celle-ci s'est convenablement refroidie, on casse la pointe avec une pince (fig. 619). Le gaz étant raréfié dans l'appareil, l'air extérieur y pénètre par la pointe ouverte, et rétablit l'équilibre. On adapte alors, sur cette pointe, un tube S (fig. 620), rempli de fragments de potasse caustique, et muni d'un tube de caoutchouc qu'il suffit de presser contre le tube à combustion pour que la fermeture soit suffisamment hermétique, on ferme le robinet *r* du flacon aspirateur, et, ouvrant le robinet *r'*, on fait couler lentement l'eau de ce flacon. L'air atmosphérique, débarrassé d'humidité et d'acide carbonique par son trajet à travers le tube S, traverse lentement l'appareil, enlève les petites quantités de vapeur d'eau et d'acide carbonique qui y restaient encore, et les amène dans les appareils A, B, C, où elles se condensent.

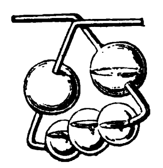


Fig. 617.

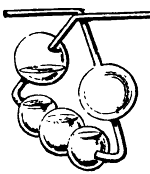


Fig. 618.

Fig. 619.

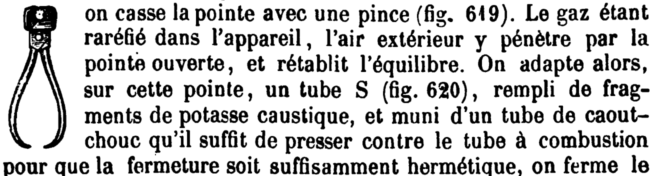


Fig. 620.

Lorsqu'on a fait couler environ 1 litre d'eau, on détache les appareils, on les pèse, et l'on obtient très-exactement l'acide carbonique et l'eau qui se sont formés dans la combustion : on en déduit, par le calcul, la quantité de carbone et d'hydrogène contenus dans la substance organique. Comme nous avons supposé que celle-ci ne renfermait que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on aura l'oxygène par différence, c'est-à-dire en retranchant, du poids de la substance soumise à l'analyse, l'ensemble de l'hydrogène et du carbone.

Il arrive souvent què les substances organiques sont difficiles à brûler d'une manière complète, soit parce qu'elles ne peuvent pas être mélangées intimement avec l'oxyde de cuivre, soit parce que, en se décomposant par la chaleur, elles laissent un charbon d'une combustion difficile, qui se dépose quelquefois dans les parties supérieures du tube à combustion, hors du contact de l'oxyde de cuivre. Il est nécessaire, dans ce cas, de terminer la combustion dans un

courant d'oxygène. On place, à cet effet, au fond du tube à combustion, un mélange de 2 à 3 gr. de chlorate de potasse grossièrement concassé et de 15 à 20 gr. d'oxyde de cuivre. On introduit, par-dessus, une colonne de 3 à 4 centimètres d'oxyde pur, puis le mélange d'oxyde de cuivre et de la subtance organique; enfin, on achève de remplir le tube d'oxyde pur. On dispose d'ailleurs l'appareil exactement comme à l'ordinaire. Lorsque la substance organique a été complétement brûlée, et que les charbons incandescents entourent le tube, jusque vers la partie extrême qui renferme le chlorate de potasse, on approche, avec précaution, quelques charbons de cette extrémité, pour déterminer un dégagement d'oxygène. Les premières portions de ce gaz sont absorbées par le cuivre réduit pendant la combustion, et ce n'est qu'après que ce métal s'est complétement oxydé, que l'oxygène libre commence à se dégager. Il faut alors régler le dégagement avec beaucoup de soin, afin qu'il ne soit pas trop rapide. La combustion de la matière organique devient nécessairement complète au milieu de l'atmosphère d'oxygène, et l'acide carbonique produit est amené par le courant d'oxygène dans les appareils absorbants; le flacon aspirateur devient, par conséquent, inutile.

Le chlorate de potasse doit avoir été préalablement fondu, afin qu'il ne puisse renfermer ni poussières organiques, ni humidité. On peut craindre, dans cette manière d'opérer, que ce chlorate, au contact de l'oxyde de cuivre, n'abandonne un peu de chlore qui ne soit pas retenu complétement dans le tube à combustion. On remédie à cet inconvénient en se servant d'un tube à combustion plus long, et en plaçant au-devant de l'oxyde de cuivre, une longueur de 8 à 10 centimètres de litharge qui, à la chaleur rouge, retient le chlore d'une manière complète.

Quelquefois, au lieu de dégager l'oxygène au moyen de chlorate de potasse placé dans le tube à combustion lui-même, on préfère préparer l'oxygène dans une petite cornue séparée que l'on met en communication, à l'aide d'un caoutchouc, avec l'extrémité du tube étirée sous forme de tubulure. On peut encore recueillir l'oxygène dans un gazomètre, et le faire passer par le tube de combustion à la fin de l'analyse.

Bien que la plupart des substances organiques puissent se brûler complétement au contact de l'oxyde de cuivre seul, il est toujours prudent de terminer au moins une des combustions dans un courant de gaz oxygène, afin de s'assurer si le dosage du carbone n'a pas été trop faible dans les analyses précédentes. D'ailleurs, avec un peu d'habitude, ces analyses s'exécutent aussi facilement que les analyses ordinaires.

§ 1253. Si la substance à analyser est liquide et non volatile, si c'est une huile fixe, par exemple, on la pèse dans un petit tube fermé à un bout, et que l'on introduit dans le tube à combustion, après y avoir versé une colonne d'oxyde de cuivre de 4 à 5 centimètres de hauteur. On incline ensuite le tube de façon à étaler l'huile sur une certaine étendue des parois, et on le remplit complétement d'oxyde de cuivre. Il arrive, alors, assez fréquemment, que la combustion n'est pas complète par l'oxyde de cuivre seul, et qu'il faut l'achever dans un courant d'oxygène.

Les substances facilement fusibles et onctueuses ne doivent pas être mélangées avec l'oxyde de cuivre, par trituration, parce qu'il pourrait en rester sur le mortier et sur le pilon ; c'est ce qui arrive pour les graisses. Il faut fondre alors une quantité convenable de la matière dans une petite nacelle de verre, formée par un bout de tube fondu longitudinalement ; et, après l'avoir pesée, on l'introduit dans le tube au fond duquel on a placé de l'oxyde de cuivre. En chauffant la portion du tube qui renferme la nacelle, on fait fondre la graisse, et on la fait couler sur une certaine étendue des parois du tube, que l'on remplit ensuite d'oxyde de cuivre. Il est également prudent, dans ce cas, de terminer la combustion dans un courant d'oxygène.

§ 1254. Les substances liquides volatiles sont pesées dans des ampoules (fig. 621) fermées à la lampe. Nous avons décrit (§ 699) la manière de préparer ces ampoules, et (§ 269) le procédé par lequel on les remplit. Il est essentiel de ne pas mettre les ampoules en contact avec l'oxyde de cuivre chaud, après qu'elles ont été ouvertes, parce qu'il se produirait infailliblement des vapeurs qui rendraient l'analyse inexacte. On se sert alors de deux tubes, à peu près de même capacité. On remplit l'un d'oxyde de cuivre récemment calciné et encore chaud ; on le bouche, et on le laisse refroidir complétement. Dans le second tube qui doit servir à la combustion, on introduit une colonne de 4 à 5 centimètres d'oxyde de cuivre, puis les ampoules dont on a brisé une des pointes ; enfin, on achève de remplir ce second tube avec l'oxyde de cuivre qu'on a laissé refroidir dans le premier, et qui n'a pas pu absorber d'humidité. Il est convenable de se servir, pour ces analyses, d'oxyde de cuivre grossier, mélangé de tournure grillée, parce que cet oxyde, même lorsqu'il remplit complétement la section du tube, reste assez poreux pour offrir un dégagement facile aux gaz et aux vapeurs. On dispose les appareils absorbants comme à l'ordinaire, mais en opérant aussi rapidement


Fig. 621.

que possible, afin que les vapeurs de la substance volatile n'aient pas le temps de parvenir jusqu'à la partie antérieure du tube à combustion. On chauffe au rouge cette partie antérieure, en protégeant par plusieurs écrans la partie qui renferme les ampoules. Lorsque l'oxyde de cuivre est rouge sur une longueur de plusieurs décimètres, on approche avec précaution quelques charbons de la partie qui contient les ampoules, et l'on y détermine une distillation de la matière, qu'on règle en approchant ou éloignant les charbons. Les vapeurs se brûlent en traversant l'oxyde de cuivre. Lorsque la combustion s'arrête, on achève d'envelopper le tube de charbons incandescents et on le chauffe sur toute sa longueur. On termine, ensuite, l'expérience comme à l'ordinaire.

Si la substance à analyser est très-volatile, si elle bout, par exemple, à une température inférieure à 50° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, il est difficile d'obtenir une analyse exacte, en opérant comme nous venons de le dire. On ne peut pas éviter que les vapeurs de la substance ne pénètrent dans la partie antérieure du tube à combustion, avant que celle-ci soit chauffée au rouge; ces vapeurs échappent ainsi à la combustion, et l'analyse devient inexacte. On dispose alors l'expérience de la manière suivante : le tube à combustion est effilé à sa partie postérieure, de manière à y former une tubulure *c*. Le liquide à analyser est renfermé dans une ampoule U, recourbée sous forme de cornue (fig. 622), et terminée par deux pointes fermées. On engage l'une de ces pointes dans la tubulure du tube à combustion, préalablement rempli d'oxyde de cuivre, et qui se trouve disposé sur un fourneau en tôle; on assujettit l'ampoule hermétiquement au moyen d'un caoutchouc, on adapte au tube à combustion les condenseurs ordinaires, et on l'enveloppe de charbons incandescents. Quand le tube est rouge sur toute sa longueur, on casse la pointe antérieure de l'ampoule, en appuyant cette pointe à faux contre les parois de la tubulure. Si le liquide est très-volatil, il entre quelquefois immédiatement en ébullition, et l'analyse peut être manquée par suite de la formation subite d'une trop grande quantité de gaz. Si l'on craint cet accident, il faut envelopper l'ampoule d'un mélange réfrigérant, avant de casser la pointe. On règle ensuite facilement l'ébullition, soit en chauffant l'ampoule avec la main, soit en en approchant un charbon embrasé. Quand tout le liquide a distillé, et que l'absorption de l'acide carbonique fait monter la potasse dans l'appareil à boules, on casse la seconde pointe *d* de l'ampoule; l'air extérieur pénètre

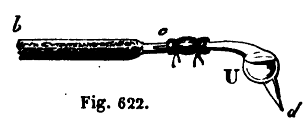


Fig. 622.

dans le tube à combustion et y entraîne les dernières portions de vapeur qui restaient dans l'ampoule. On détache ensuite l'ampoule, on la remplace par le tube S rempli de fragments de potasse (fig. 620); enfin on fait couler l'eau du flacon aspirateur pour terminer l'analyse comme à l'ordinaire.

§ 1255. Supposons, enfin, que la substance organique à analyser soit gazeuse, et qu'elle ne puisse pas être condensée dans un mélange réfrigérant à — 20° (car, dans ce dernier cas, elle pourrait être analysée par la méthode que nous venons de décrire pour les liquides très-volatils); on procédera de la manière suivante :

Lorsque le gaz ne renferme que du carbone et de l'hydrogène, l'analyse peut se faire très-simplement. On dispose l'appareil comme pour l'analyse des liquides très-volatils, et, lorsque le tube à combustion est chauffé au rouge dans toute sa longueur, on adapte à sa tubulure, à l'aide d'un caoutchouc, le tube de dégagement de l'appareil qui produit le gaz à analyser. Ce gaz se brûle au contact de l'oxyde de cuivre incandescent; la vapeur d'eau et l'acide carbonique se fixent dans les condenseurs ordinaires. Lorsqu'on suppose qu'une quantité suffisante de gaz a été brûlée, on détache le tube de dégagement qui amène le gaz, et on fait couler l'eau du flacon aspirateur, afin de brûler les dernières parties de gaz qui restent dans le tube à combustion, et de faire passer leurs produits dans les condenseurs. Cette expérience donne le poids de l'hydrogène et du carbone contenus dans le gaz brûlé; mais, comme on ne connaît pas le poids de ce gaz, il est clair que l'on peut seulement en déduire le rapport entre les poids de l'hydrogène et du carbone. Cela suffit, néanmoins, pour connaître la composition du gaz, lorsque ce gaz est un hydrogène carboné.

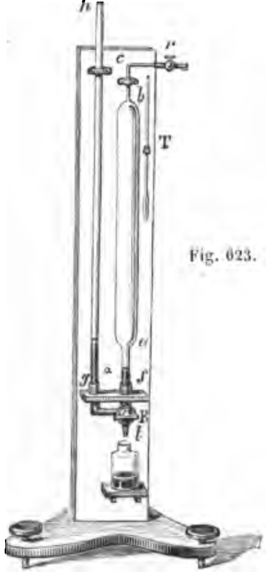


Fig. 623.

Il est préférable d'opérer de manière à connaître le volume du gaz soumis à l'expérience, et, par suite aussi, son poids, si sa densité a été déterminée dans une expérience préalable. Le procédé peut alors s'appliquer à des gaz qui renferment

de l'oxygene et de l'azote. A cet effet, on se sert de l'appareil représenté (fig. 623). La pipette *ab*, d'une capacité de 400 à 500 centimètres cubes, est terminée, à sa partie supérieure, par un tube étroit *cr*, sur lequel est mastiquée une tubulure en acier, à robinet *r*. Le tube inférieur *af* de la pipette est mastiqué dans une des tubulures *f* d'une pièce en fonte à robinet R, munie d'une seconde tubulure *g*. Un tube *gh*, ouvert aux deux bouts, est mastiqué dans la tubulure *g*, et tout l'appareil est fixé sur une planche verticale. Le robinet R est à trois voies. Les figures 624, 625 et 626 représentent des sections

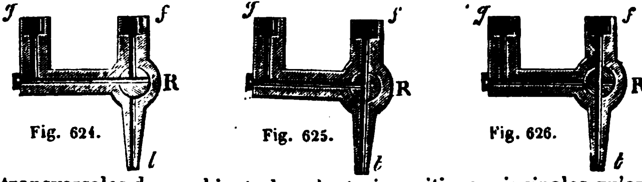


Fig. 624. Fig. 625. Fig. 626.

transversales de ce robinet, dans les trois positions principales qu'on peut lui donner. Dans la position de la figure 624, les deux branches *bf* et *gh* communiquent. Dans la position de la figure 625 les deux branches *bf, gh* communiquent entre elles, et avec l'air extérieur, par la tubulure *t*; le mercure s'écoule. Enfin, en donnant au robinet la position de la figure 626, les deux branches ne communiquent plus entre elles, mais la branche *bf* communique avec l'air extérieur par la tubulure *t*; le mercure contenu dans cette branche s'écoule seul.

Le robinet R étant dans la position (fig. 624), et le robinet *r* étant ouvert, on remplit complétement l'appareil de mercure que l'on verse par le tube *gh*. Lorsque le mercure commence à sortir par la tubulure *r*, on amène le robinet R dans la position de la figure 626, et on recueille dans un flacon le mercure qui s'écoule. On laisse descendre le niveau du mercure jusqu'à ce qu'il affleure exactement à un trait de repère α tracé sur le tube *fa*. On déduit du poids de ce mercure la capacité de la pipette. On remplit alors de nouveau l'appareil de mercure, et on met la tubulure *r* en communication avec l'appareil qui dégage le gaz que l'on veut soumettre à l'analyse. A mesure que ce gaz se produit, on fait couler du mercure, de manière à remplir de gaz la pipette jusqu'au-dessous du trait de repère α. On ferme alors le robinet *r*, on détache l'appareil chimique qui produit le gaz, et, mettant le robinet R dans la position de la figure 624, on verse avec précaution du mercure dans la branche *gh*, de façon a amener le niveau rigoureusement en α. On mesure la différence de hauteur *h* entre les niveaux du mercure dans les deux bran-

ches *bf, gh*. En ajoutant cette hauteur *h* à la hauteur H du mercure dans le baromètre, on a la pression (H + *h*), à laquelle le gaz se trouve soumis. Le thermomètre T (fig. 623) donne sa température. Si donc, l'on connaît la densité du gaz, il est facile de calculer son poids.

Pour brûler le gaz, il suffit de faire communiquer, à l'aide d'un caoutchouc, la tubulure *r* avec la tubulure effilée *c* du tube à combustion chauffé au rouge (fig. 614), et muni de ses appareils condenseurs ordinaires. On ouvre avec précaution le robinet *r*, et on verse du mercure dans la branche *gh*, au moyen d'un entonnoir effilé qui ne débite que la quantité de mercure nécessaire pour avoir le courant de gaz convenable. Lorsque la pipette s'est entièrement remplie de mercure, et que ce liquide arrive au robinet *r*, on ferme ce robinet, on détache l'appareil de la figure 623, et l'on achève l'opération comme à l'ordinaire, en faisant couler l'eau du flacon aspirateur.

§ 1256. Dans les procédés que nous avons décrits, on dose le carbone par le poids de l'acide carbonique absorbé par la potasse; mais on peut aussi obtenir ce dosage en mesurant le volume du gaz. C'est de cette manière qu'on a fait les premières analyses exactes des substances organiques.

On détermine alors séparément l'hydrogène et le carbone. La détermination de l'hydrogène se fait, comme dans la méthode ordinaire, en brûlant la matière organique par l'oxyde de cuivre, recueillant l'eau produite, dans un tube rempli de fragments de chlorure de calcium et fixé par un bouchon au tube à combustion. Le dosage du carbone se fait au moyen de l'appareil représenté par la figure 627. Le tube *ab* renferme le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre; dans sa partie antérieure il contient de l'oxyde de cuivre pur. On adapte au tube à combustion, à l'aide d'un bouchon, un tube recourbé *cdef,* dont les deux branches verticales

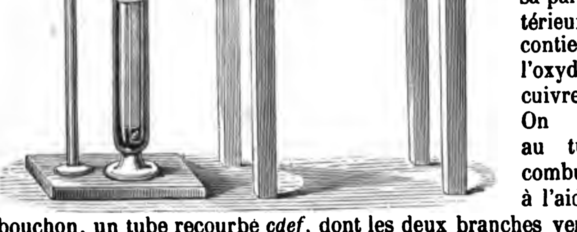


Fig. 627.

de, *ef*, descendent jusqu'au fond de l'éprouvette AB remplie de mercure. Le tube à combustion continue donc à communiquer avec l'air extérieur par l'intermédiaire du tube *cdef*. On passe au-dessus de la branche *ef* une cloche C, divisée en centimètres cubes, dont les parois, essuyées avec du papier joseph, retiennent assez d'eau pour saturer d'humidité l'air qui reste dans la cloche. Avant d'adapter le bouchon *c* au tube à combustion, on fait descendre la cloche C, de façon qu'il n'y reste qu'un petit volume d'air, 50^{cc} par exemple, le mercure étant de niveau dans la cloche et dans l'espace annulaire compris entre la cloche et l'éprouvette. On fixe alors le bouchon *c*, et on abandonne l'appareil à lui-même, pendant quelques instants, afin qu'il se mette en équilibre de température avec l'air ambiant. On note la température t, et la hauteur H_0 du baromètre. Désignons par v le volume de l'air qui se trouve dans le tube à combustion et dans le tube abducteur *cdef*, par f la force élastique de la vapeur d'eau à la température t; le volume de l'air qui se trouve dans l'appareil, en le supposant sec, ramené à 0° et sous la pression de $0^{m},760$, sera

$$(v+50)\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H_0-f}{760}.$$

On procède alors à la combustion de la matière organique. A mesure que l'acide carbonique se dégage, on soulève la cloche C, pour maintenir la surface du mercure dans la cloche, à peu près au niveau du mercure de l'éprouvette. Lorsque la combustion est terminée, on enlève complétement les charbons, et on laisse l'appareil descendre à la température ambiante t'. On affleure, alors, rigoureusement, le mercure intérieur au niveau du mercure extérieur, soit en soulevant ou abaissant la cloche, soit en versant du mercure dans l'éprouvette. Enfin, on note le volume V occupé par le gaz dans la cloche, ainsi que la hauteur H'_0 du baromètre. Le volume du gaz qui se trouve dans l'appareil, ramené à l'état sec, à la température de 0° et sous la pression de $0^{m},760$ sera

$$(v+V)\frac{1}{1+0,00367.t'}.\frac{H'_0-f'}{760}.$$

L'acide carbonique formé dans la combustion a donc pour volume, quand il est sec et dans des circonstances normales de température et de pression :

$$(v+V)\frac{1}{1+0,00367.t'}.\frac{H'_0-f'}{760}-(v+50)\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H_0-f}{760}.$$

Il suffit, pour avoir le poids de l'acide carbonique fourni par la

matière organique, de multiplier ce volume, en centimètres cubes, par le poids 0gr,0019774 de 1 centimètre cube d'acide carbonique.

La détermination de l'acide carbonique par le volume est beaucoup plus délicate que celle par la pesée. Il est essentiel que le tube à combustion ne se déforme pas pendant la calcination, car le volume *v* ne serait pas le même au commencement et à la fin de l'expérience. Il faut aussi, avant de mesurer le volume du gaz à la fin de l'expérience, attendre que le tube à combustion se soit mis en équilibre de température avec l'air ambiant, ce qui demande souvent beaucoup de temps. Enfin, il est nécessaire d'employer un oxyde de cuivre très-agrégé, car l'oxyde divisé et faiblement calciné absorbe de l'acide carbonique, en présence de l'humidité, lorsqu'il est descendu à la température ordinaire. Ces difficultés ont fait renoncer à ce procédé d'analyse, bien qu'il donne des résultats exacts lorsqu'il est appliqué par un chimiste expérimenté.

§ 1257. Lorsque la substance organique renferme, à la fois, du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, le dosage du carbone et de l'hydrogène exige quelques précautions particulières. Une partie de l'azote devient libre, dans la combustion de la substance par l'oxyde de cuivre, et ne trouble pas les résultats de l'analyse; mais une autre partie se change en deutoxyde qui, au contact de l'oxygène de l'air, se change en gaz nitreux. Les vapeurs nitreuses se condensent en partie dans le tube qui absorbe l'eau, en partie dans la potasse, et rendent l'analyse inexacte. On évite cet inconvénient en plaçant, vers l'orifice du tube à combustion, une colonne de cuivre métallique de 2 décimètres de longueur. Les gaz provenant de la combustion traversent ce cuivre incandescent, avant de se rendre dans les tubes absorbants; les oxydes d'azote sont décomposés en abandonnant de l'azote libre; l'acide carbonique et l'eau ne subissent pas d'altération. Le cuivre métallique, qui sert à décomposer l'oxyde d'azote, s'obtient en grillant la tournure de cuivre au contact de l'air, de manière à oxyder sa surface, puis réduisant de nouveau cette surface à l'état métallique, en chauffant la tournure grillée dans un tube de verre au milieu d'un courant d'hydrogène. La surface du métal reste ainsi très-poreuse, et elle exerce une action réduisante beaucoup plus énergique que si elle était unie et brillante.

Si la substance organique renferme du soufre, on est encore obligé de modifier un peu le procédé de combustion ordinaire. Le soufre, en effet, se brûle au contact de l'oxyde de cuivre, et se change, en grande partie, en acide sulfureux qui vient se condenser dans

l'appareil à potasse ; le dosage de l'acide carbonique devient donc inexact. Mais on retient complétement l'acide sulfureux dans le tube à combustion, en plaçant dans la partie antérieure de ce tube une longueur de 0m,2 de litharge qui, à la chaleur rouge, absorbe l'acide sulfureux d'une manière complète, pourvu que le courant du gaz ne soit pas trop rapide.

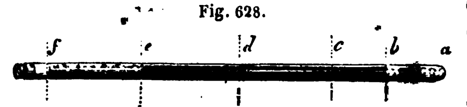
Il est également nécessaire de placer une colonne de litharge dans le tube, en avant de l'oxyde de cuivre, lorsque la substance organique renferme du chlore, du brôme ou de l'iode, parce qu'alors il se forme des chlorure, brômure ou iodure de cuivre qui sont assez volatils pour que leurs vapeurs puissent arriver dans le tube à chlorure de calcium, et fausser le dosage de l'eau. La litharge décompose ces vapeurs à la chaleur rouge, et les retient d'une manière complète.

L'analyse des sels formés par les acides organiques avec les bases minérales, et dont les carbonates ne se décomposent pas, ou se décomposent difficilement par la chaleur, exige aussi des précautions particulières. Ces bases sont les alcalis et les terres alcalines, elles restent, en partie, dans le tube à combustion, à l'état de carbonates; mais on ne peut pas admettre qu'elles y soient entièrement, parce que ces carbonates se décomposent partiellement au contact de l'oxyde de cuivre, des parois du tube, et, surtout, par les acides minéraux, le chlore et d'autres éléments qui peuvent exister en combinaison avec l'oxyde de cuivre, ou avec le cuivre réduit. On obtient un dégagement complet de l'acide carbonique, en remplaçant l'oxyde de cuivre par le chrômate de plomb, surtout si l'on ajoute à ce chrômate une petite quantité de bichrômate de potasse. La combustion se conduit d'ailleurs de la même manière que celle par l'oxyde de cuivre.

Dosage de l'azote.

§ 1258. L'azote contenu dans les substances organiques se détermine par le procédé que nous avons décrit pour l'analyse des azotates (§ 108). On se sert d'un tube à combustion *fa* (628), bouché à une de ses extrémités, et de 0m,8 environ de longueur. On place, au fond de ce tube, 20 gr. environ de bicarbonate de soude *ab*; par-dessus, une colonne *bc* d'oxyde de cuivre pur de 5 à 6 centimètres de longueur ; puis, le mélange *cd* de la substance organique avec l'oxyde de cuivre; enfin, une longueur *de* de

Fig. 628.



$0^m,2$ d'oxyde de cuivre pur. Sur le tout on met une colonne *ef* de $0^m,2$ de cuivre métallique, préparé avec de la tournure de cuivre que l'on a grillée d'abord au contact de l'air pour oxyder sa surface, et que l'on a réduite ensuite dans un courant d'hydrogène. Le tube étant disposé sur un fourneau long en tôle (fig. 629), on adapte à son orifice, au moyen d'un bouchon, un tube de verre que l'on met en communication, à l'aide d'un caoutchouc, avec la tubulure *c* d'une petite pompe pneumatique P. A la seconde tubulure *d* de cette pompe, on attache un tube de verre *def*, dont la branche verticale *ef* a environ $0^m,8$ de longueur. L'extrémité recourbée de ce tube plonge dans la petite cuve à mercure B. Il faut d'abord enlever complétement l'air de l'appareil. A cet effet, on fait, avec la pompe, le vide aussi complet que possible; on ferme le robinet *s*, en laissant ouverts les robinets *r* et *r'*. On attend quelques instants, afin de s'assurer que l'appareil tient le vide : la colonne de mercure soulevée dans le tube *ef* doit rester parfaitement stationnaire. On approche alors quelques charbons de l'extrémité du tube qui renferme le bicarbonate de soude; il se dégage de l'acide carbonique qui achève de chasser l'air du tube. Lorsque ce gaz commence à se dégager sous le mercure, on enveloppe de charbons incandescents la partie antérieure du tube, qui renferme le cuivre métallique, et une longueur de quelques centimètres d'oxyde de cuivre pur, puis on s'assure si le gaz qui se dégage est formé d'acide carbonique pur. Il suffit, pour cela, de recueillir ce gaz dans une petite cloche pleine de mercure, au haut de laquelle on a placé une dissolution de potasse; si le gaz est formé d'acide carbonique pur, ses bulles s'y dissolvent complétement. Lorsque ce résultat est atteint, on retire les charbons qui produisaient la décomposition du bicarbonate de soude, et l'on

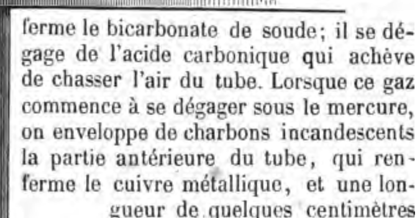


Fig. 629.

place, au-dessus de l'orifice du tube de dégagement *def*, une grande cloche C, pleine de mercure, au haut de laquelle on a fait passer 50 à 60 centimètres cubes de dissolution concentrée de potasse. On approche progressivement des charbons de la partie du tube qui renferme la matière organique, en conduisant l'opération comme pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. Il se forme de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'azote et des oxydes d'azote. Mais les oxydes d'azote sont ramenés à l'état d'azote libre, en traversant la portion du tube qui renferme le cuivre métallique, de sorte qu'il n'arrive dans la cloche qu'un mélange d'acide carbonique et d'azote; l'acide carbonique se dissout dans la potasse, et l'azote reste libre. Lorsque la combustion est terminée, on enveloppe de charbons la colonne d'oxyde de cuivre pur qui sépare le carbonate de soude du mélange primitif d'oxyde et de matière organique, enfin, en chauffant de nouveau le bicarbonate, on obtient un nouveau dégagement d'acide carbonique, qui chasse complétement les gaz provenant de la combustion, et les fait passer dans la cloche C.

Il ne reste plus qu'à mesurer exactement le gaz azote recueilli. A cet effet, on transporte la cloche sur une grande terrine pleine d'eau; en débouchant son orifice, le mercure qu'elle contient tombe au fond de la terrine, et l'eau le remplace. On transvase le gaz dans une cloche d'un diamètre plus petit et divisée en centimètres cubes, que l'on maintient dans une direction verticale à l'aide d'un support, et l'on amène l'eau de l'intérieur de la cloche au même niveau que l'eau extérieure. Lorsque le gaz s'est mis en équilibre de température, on note son volume V, la température t, et la hauteur H_0 du baromètre. Le poids du gaz azote obtenu est alors

$$0^{gr},0012562.V.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H_0-f}{760}.$$

Il est important de s'assurer si ce gaz ne renferme pas de deutoxyde d'azote. Pour cela, on introduit dans la cloche quelques bulles d'air; si le gaz renferme une quantité un peu notable de deutoxyde, il rougit pendant les premiers instants. Nous indiquerons plus tard le moyen de mesurer le gaz azote plus exactement, et de s'assurer de sa pureté d'une manière rigoureuse.

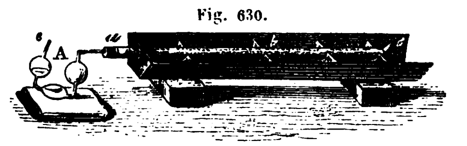
Lorsque la substance azotée est volatile, il faut augmenter la longueur de la colonne d'oxyde de cuivre pur qui est interposée entre le mélange de l'oxyde avec la matière organique et le bicarbonate de soude. Avant de commencer la combustion, on chauffe, à la fois, au rouge, la partie antérieure du tube, et la colonne d'oxyde pur interposée.

Au lieu de placer, au fond du tube, le bicarbonate de soude destiné à dégager de l'acide carbonique, on peut terminer cette extrémité du tube par une tubulure effilée, que l'on met en communication à l'aide d'un caoutchouc, avec un appareil qui dégage de l'acide carbonique; un robinet interposé permettant d'établir ou d'intercepter la communication. On peut alors se passer de la pompe pneumatique, parce qu'on prolonge le dégagement d'acide carbonique jusqu'à ce que l'air soit entièrement chassé. Lorsque la combustion est terminée, on rétablit le courant d'acide carbonique, afin de faire passer tout l'azote dans la cloche.

§ 1259. On dose aussi l'azote par un autre procédé, qui n'est pas d'une application aussi générale que celui que nous venons de décrire, parce qu'il ne s'applique pas aux azotates, mais qui donne, dans le plus grand nombre des cas, des résultats exacts. Ce procédé est fondé sur ce que les substances azotées, à l'exception de celles qui renferment des acides nitrique ou nitreux, chauffées au contact des alcalis hydratés, abandonnent leur azote à l'état d'ammoniaque; on recueille l'ammoniaque dans un acide, et on la dose à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque. Pour opérer la décomposition de la matière azotée. on se sert d'un mélange de chaux et de soude caustique hydratée. Pour faire ce mélange, on éteint de la chaux vive dans une dissolution de soude caustique renfermant une quantité de soude à peu près égale à la moitié de celle de la chaux employée; on broie la matière, on la dessèche, et on la calcine dans un creuset de terre. La matière calcinée est pulvérisée de nouveau et conservée dans un flacon bouché. Nous lui donnerons, pour abréger, le nom de *chaux sodique*.

Une quantité exactement pesée de la substance organique est mêlée avec une certaine quantité de chaux sodique, et introduite au fond d'un tube de verre *abc* (fig. 630), semblable aux tubes employés pour la combustion des matières organiques par l'oxyde de cuivre; on achève de remplir le tube de chaux sodique pure.

Fig. 630.



On adapte à l'orifice de ce tube l'appareil à boules A contenant de l'acide chlorhydrique concentré. On entoure le tube, successivement, de charbons allumés, en opérant comme dans les combustions ordinaires des substances organiques; l'ammoniaque qui se produit se dissout dans l'acide chlorhydrique. Lorsque la décomposition est achevée, on casse la pointe du tube à combustion, et, en aspirant par

le tube *e* de l'appareil à boules, on fait passer dans l'acide chlorhydrique l'ammoniaque qui reste encore dans le tube. On détache ensuite l'appareil A, on verse l'acide qu'il contient dans une capsule de porcelaine, et on lave plusieurs fois l'appareil à boules avec un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'éther, que l'on verse dans la capsule. On ajoute dans cette capsule un excès de bichlorure de platine; il se précipite du chlorure double de platine et d'ammoniaque. On évapore la liqueur à siccité, on reprend par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout l'excès de bichlorure de platine et laisse le chlorure double de platine et d'ammoniaque. On recueille ce précipité sur un petit filtre taré, on le lave avec un mélange d'alcool et d'éther, et on le pèse après dessiccation. 1 gramme de chlorure double de platine et d'ammoniaque contient 0^{gr},06349 d'azote.

On peut modifier ce procédé de décomposition de manière à obtenir une analyse plus rapide, quoique très-exacte. On place dans l'appareil à boules 10 centimètres cubes d'une dissolution titrée d'acide sulfurique, qu'on obtient en mêlant 61^{gr},250 d'acide sulfurique monohydraté avec 1 litre d'eau. 100 centimètres cubes de cette liqueur saturent 2^{gr},12 d'ammoniaque, qui correspondent à 1^{gr},75 d'azote. 1 centimètre cube sature donc 0^{gr},0212 d'ammoniaque correspondant à 0^{gr},0175 d'azote. On opère la décomposition de la matière azotée comme à l'ordinaire; l'ammoniaque se dissout dans l'acide sulfurique et affaiblit son titre. Si donc, après l'opération, on détermine le nouveau titre de la liqueur, et qu'on le retranche du titre de la liqueur acide primitive, on obtient une différence qui correspond à la quantité d'ammoniaque absorbée, et dont on déduit celle-ci par un calcul très-simple.

L'évaluation du titre de la liqueur acide se fait au moyen d'une dissolution de saccharate de chaux, c'est-à-dire d'une dissolution de chaux caustique dans de l'eau sucrée, qui dissout une proportion de cette base beaucoup plus considérable que l'eau pure. Cette dissolution se conserve, sans s'altérer, dans des flacons bien bouchés. On détermine, dans une première expérience, le nombre de centimètres cubes de la dissolution alcaline qu'il faut ajouter pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la dissolution acide normale. A cet effet, on verse les 10 centimètres cubes de la dissolution acide dans un verre à pied, on y ajoute une petite quantité de teinture de tournesol; puis on verse, à l'aide d'une burette graduée, la dissolution de saccharate de chaux jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue. On note le nombre N de divisions versées. Pour obtenir une grande précision, il faut que la dissolution de chaux soit assez étendue pour que la saturation exige environ 100 divisions de



cette liqueur. On opère exactement de la même manière sur les 10 centimètres cubes de dissolution acide qui ont absorbé l'ammoniaque dégagée par la décomposition de la matière azotée. Supposons que n représente le nombre de divisions de saccharate de chaux qui ont produit la saturation $\left(1-\frac{n}{N}\right)0^{gr},0212$ représentera la quantité d'ammoniaque absorbée, et $\left(1-\frac{n}{N}\right)0^{gr},0175$ la quantité d'azote correspondante.

Dosage du soufre.

§ 1260. Le dosage du soufre contenu dans les substances organiques présente souvent d'assez grandes difficultés. Certaines de ces matières se détruisent au contact de l'acide azotique concentré et bouillant, et le soufre se change en acide sulfurique que l'on précipite par le chlorure de baryum. Mais, beaucoup de matières organiques résistant à l'action de l'acide azotique, on ne parvient pas ainsi à transformer le soufre en acide sulfurique.

Lorsque la matière organique n'est pas volatile, on la mêle avec 20 ou 25 fois son poids d'un mélange de nitre et de carbonate de soude, et on projette le mélange, par petites portions, dans un creuset de platine, chauffé au rouge sur une lampe à alcool. Il y a, ordinairement, une petite déflagration, après chaque addition de matière; mais elle n'occasionne pas de perte si on a soin de tenir le creuset fermé par son couvercle. On dissout ensuite la matière alcaline dans l'eau, on la sursature par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Si la substance organique est volatile, ces procédés ne sont pas applicables; on opère alors de la manière suivante, qui convient d'ailleurs à tous les cas : on fait la combustion de la matière organique par l'oxyde de cuivre, comme s'il s'agissait de doser le carbone et l'hydrogène; seulement on n'adapte au tube à combustion que l'appareil à boules (fig. 631) renfermant une dissolution de potasse caustique. La plus grande partie du soufre se change en acides sulfureux et sulfurique, qui se dissolvent dans la potasse; une portion du soufre reste, néanmoins, dans le tube à combustion, à l'état de sulfure et de sulfate de cuivre. On laisse refroidir le tube, on le brise, et on verse dans un ballon les débris de verre et l'oxyde. On fait bouillir ces matières avec une dissolution faible de potasse caus-

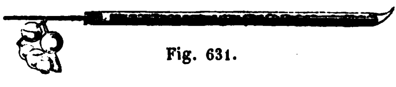


Fig. 631.

tique, qui enlève complétement le soufre et l'acide sulfuriqne. On filtre la liqueur, on ajoute la potasse de l'appareil à boules, puis, après avoir porté les liqueurs à l'ébullition, on y fait passer un courant de chlore qui transforme tout le soufre en acide sulfurique. On sursature la dissolution par de l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Dosage du phosphore.

§ 1261. Lorsque la matière organique phosphorée n'est pas volatile, on la mêle avec 20 ou 25 fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de nitre, et on projette ce mélange, par petites portions, dans un creuset de platine chauffé. Le phosphore passe ainsi à l'état de phosphate de soude. On dissout la matière alcaline dans l'eau, on la sature d'acide chlorhydrique, puis on verse dans la dissolution 1 gramme de fer pur dissous dans l'eau régale. Enfin, on précipite, par un excès d'ammoniaque, le sesquioxyde de fer combiné avec l'acide phosphorique. En retranchant, du poids de ce précipité, le poids du sesquioxyde de fer produit par 1 gramme de fer pur, on a le poids de l'acide phosphorique, d'où l'on déduit celui du phosphore.

Si la substance est volatile, on décompose la matière par le carbonate de soude; mais on opère dans un tube à combustion. On dissout ensuite la matière dans l'eau, et on achève l'analyse comme dans le cas précédent.

Dosage du chlore, du brôme et de l'iode.

§ 1262. On n'a pas encore trouvé de matières organiques naturelles qui renferment du chlore, du brôme ou de l'iode, mais on en a produit artificiellement un grand nombre dans des réactions de laboratoire. Le dosage de ces éléments se fait très-simplement, en chauffant la matière organique, au contact de la chaux vive, dans un tube à combustion. La chaux que l'on emploie s'obtient en éteignant de la chaux vive ordinaire, la lavant avec de l'eau pour enlever les chlorures provenant des cendres du combustible au contact duquel la pierre calcaire a été ordinairement calcinée, puis la chauffant au rouge pour transformer la chaux hydratée en chaux anhydre. On conserve cette chaux dans un flacon bouché à l'émeri.

Si la substance organique est solide et non volatile, on la mélange avec une certaine quantité de chaux vive, et on introduit le mélange dans un tube à combustion que l'on achève de remplir avec de la chaux pure. Si la substance est liquide et volatile, on la pèse dans des ampoules, et on introduit celles-ci, après en avoir brisé la pointe, au fond du tube que l'on remplit ensuite de chaux. La décomposition

de la matière, sous l'influence de la chaleur, doit se faire avec les mêmes précautions qu'une combustion par l'oxyde de cuivre. Le chlore, le brôme ou l'iode restent dans le tube à l'état de chlorure, de brômure ou d'iodure de calcium. A la fin de l'opération, on fait tomber la chaux dans un ballon; on casse le tube en fragments que l'on ajoute dans le ballon; puis on traite le tout par de l'acide azotique faible jusqu'à ce que la chaux soit entièrement dissoute. On filtre alors la liqueur, et on la précipite par l'azotate d'argent. On opère, pour recueillir et laver le chlorure d'argent, ainsi que nous l'avons dit (§ 1131).

Le dosage de l'iode présente, cependant, quelques difficultés. Une portion de ce corps se transforme souvent en acide iodique; mais on détruit cet acide en faisant passer de l'acide sulfureux à travers la liqueur maintenue à une douce température, après y avoir ajouté l'azotate d'argent.

Dosage de l'oxygène.

§ 1263. L'oxygène contenu dans les substances organiques se dose toujours par différence; on n'a pas trouvé, jusqu'ici, de procédé exact pour le doser directement. On conçoit, d'après cela, combien il est important de s'assurer, avec les soins les plus minutieux, de la nature des éléments qui entrent dans la composition de la substance organique. Si la connaissance d'un de ces éléments échappe à l'expérimentateur, l'analyse est non-seulement inexacte, par suite de l'omission de cet élément, mais encore, parce qu'on attribue à l'oxygène le poids de la substance élémentaire négligée.

ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE CHIMIQUE D'UNE SUBSTANCE ORGANIQUE.

§ 1264. L'analyse élémentaire d'une substance organique ne suffit pas pour établir sa formule chimique; elle indique seulement les rapports qui existent entre les poids des éléments qui la composent, et il est évident qu'une infinité de formules, multiples les unes des autres, présentent les rapports assignés par l'analyse. Il s'agit de choisir, parmi toutes ces formules, celle qu'il convient d'adopter. En général, c'est en étudiant les diverses combinaisons que la substance organique peut former avec les substances minérales, et les nouveaux composés organiques auxquels elle donne naissance lorsqu'on la soumet aux diverses réactions du laboratoire, que le chimiste rassemble les faits d'après lesquels il adopte une formule; et c'est seulement lorsque la substance a été étudiée sous toutes ses

faces, et si elle se prête à un grand nombre de combinaisons, que la fixation de sa formule, et par suite de son équivalent chimique présente quelque certitude. On ne doit donc pas s'étonner des nombreux changements, que les chimistes ont fait subir, dans ces derniers temps, aux formules des composés organiques. Ces changements sont provoqués par la découverte de nouvelles combinaisons, ou de nouvelles réactions chimiques, qui ôtent aux formules adoptées précédemment le caractère de probabilité qui les avait fait admettre d'après les faits que l'on connaissait alors.

Il est impossible de donner des règles générales pour établir la formule d'un composé organique; nous nous bornerons à citer quelques exemples propres à montrer l'esprit qui préside à cette recherche. Nous distinguerons trois cas : 1° celui où la substance organique est acide; 2° celui où elle jouit des propriétés basiques, 3° celui où la substance organique est indifférente.

Cas où la substance organique est acide.

§ 1265. Nous prendrons, pour premier exemple, l'acide acétique, qui ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

L'acide acétique, au maximum de concentration, est un liquide incolore et volatil. La combustion par l'oxyde de cuivre donne la composition suivante * :

Hydrogène............	6,67
Carbone..............	40,00
Oxygène.............	53,33
	100,00.

Divisons le poids de chacun de ces éléments par son équivalent, les quotients seront nécessairement entre eux comme les nombres d'équivalents des éléments simples qui existent dans le composé. Nous aurons ainsi :

Pour l'hydrogène... $\frac{6.67}{12.50} = 0,5333$

Pour le carbone.... $\frac{40.00}{75.00} = 0,5333$

Pour l'oxygène..... $\frac{53.33}{100.00} = 0,5333$

Ces quotients étant égaux, nous en conclurons que l'acide acétique concentré renferme des nombres égaux de chacun des trois éléments qui le composent. La formule la plus simple qui puisse

* Afin de ne pas compliquer les discussions auxquelles nous allons nous livrer, nous supposerons toujours que les analyses directes ont donné des résultats rigoureusement exacts.

représenter cet acide est CHO; mais il est clair que les formules multiples $C^2H^2O^2$, $C^3H^3O^3$, $C^4H^4O^4$, $C^8H^8O^8$, etc., etc., représentent également bien les résultats de l'analyse. D'un autre côté, nous avons vu que la plupart des acides minéraux, amenés à leur plus grand état de concentration sans que leurs propriétés chimiques soient profondément modifiées, étaient des combinaisons de l'acide anhydre avec un ou plusieurs équivalents d'eau pouvant être remplacés par un nombre correspondant d'équivalents de bases; il faut donc s'assurer s'il n'en est pas de même pour l'acide acétique. De plus, nous avons vu, pour les acides minéraux, que la connaissance de la composition d'un sel formé par l'acide et une base minérale dont l'équivalent chimique a été fixé préalablement, donnait souvent immédiatement l'équivalent de l'acide lui-même, et suffisait pour établir sa formule. Cependant, l'exemple de l'acide phosphorique nous a montré qu'une même base forme souvent plusieurs sels avec le même acide, et qu'il ne suffisait pas, pour établir la formule de l'acide, de déterminer la composition d'un seul de ces sels, puisque cette formule serait différente suivant le sel qui aurait été choisi. Nous avons reconnu nécessaire de déterminer la composition de tous les sels, soit à l'état cristallisé, soit après les avoir desséchés autant que possible sous l'influence de la chaleur, en évitant toutefois de faire éprouver à leur constitution chimique un changement assez notable pour que le sel desséché, redissous dans l'eau, ne reproduisît plus le sel primitif par cristallisation. L'étude de ces diverses combinaisons nous a fait voir si l'on doit regarder l'acide comme un acide monobasique, bibasique, tribasique, etc., et nous a fourni les éléments nécessaires pour fixer sa formule. C'est exactement la même voie qu'il faut suivre pour établir les formules des acides organiques. Nous l'appliquerons donc à l'acide acétique.

Parmi toutes les bases minérales, le protoxyde d'argent se distingue, par la propriété de former immédiatement des sels anhydres et faciles, le plus souvent, à obtenir à l'état de pureté, parce qu'ils sont ordinairement insolubles ou peu solubles. Les sels d'argent sont, à cause de cela, très-précieux pour déterminer la composition des acides organiques, d'autant plus que leur analyse peut se faire avec une grande précision. On soumettra donc l'acétate d'argent à l'analyse. A cet effet, on grille une quantité exactement pesée d'acétate d'argent dans une capsule de platine. La matière organique se détruit, il reste de l'argent métallique que l'on pèse. On détermine par le calcul, la proportion de protoxyde d'argent à laquelle il correspond, et l'on trouve ainsi que l'acétate d'argent est composé de

Oxyde d'argent.........	69,45
Acide acétique.	30,55
	100,00

Admettons que l'acide acétique soit monobasique, que l'acétate d'argent soit anhydre, et formé de 1 équivalent d'oxyde d'argent (1450,0), et de 1 éq. d'acide acétique, on aura l'équivalent de l'acide acétique, en posant la proportion :

$$69,45 : 30,55 :: 1450,0 : x \quad \text{d'où} \quad x = 637,7.$$

Or, il n'y a qu'une seule manière de former le nombre 637,7 avec des nombres entiers d'équivalents d'hydrogène, de carbone et d'oxygène, c'est en donnant à l'acide acétique anhydre la formule $C^4H^3O^3$, et, par suite, à l'acide acétique concentré, la formule $C^4H^3O^3+HO$, qui satisfait à l'analyse que nous avons donnée de cet acide. On a, en effet :

3 éq.	hydrogène........	37,5
4 »	carbone..........	300,0
3 »	oxygène..........	300,0
		637,5.

Il est facile, d'ailleurs, de s'assurer que telle est, en réalité, la composition de l'acide acétique contenu dans l'acétate d'argent. Il suffit de soumettre ce sel à une combustion par l'oxyde de cuivre, et l'on trouvera qu'il renferme :

Oxyde d'argent..........	69.45
Hydrogène.............	1,80
Carbone...............	14,37
Oxygène...............	14.38
	100,00.

Or, la formule $AgO.C^4H^3O^3$ donne :

1 éq.	oxyde d'argent.....	1450,0	69,45
3 »	hydrogène........	37,5	1,80
4 »	carbone..........	300,0	14,37
3 »	oxygène.........	300,0	14,38
		2087,5	100,00.

Mais il serait possible que l'acide acétique fût un acide bibasique, et que le sel d'argent renfermât 2 éq. d'oxyde d'argent. La formule

du sel serait alors $2AgO.C^8H^6O^6$; celle de l'acide acétique concentré $C^8H^6O^6 + 2HO$, et l'équivalent de l'acide acétique anhydre serait 1275,0. Il pourrait même se faire que l'acide acétique fût tribasique, que la formule de l'acétate d'argent fût $3AgO.C^{12}H^9O^9$, celle de l'acide acétique concentré $C^{12}H^9O^9 + 3HO$, et que l'acide acétique anhydre eût pour équivalent 1912,5.

Or, lorsqu'un acide est bibasique, il forme avec les bases deux séries de sels : des sels qui renferment 2 éq. de base, 2RO, et des sels renfermant 1 éq. de base, RO, et 1 éq. d'eau basique, HO. Si donc, l'acide acétique est bibasique, on doit obtenir deux séries d'acétates :

1re série....... . $2RO.C^8H^6O^6$
2e série... $(RO + HO).C^8H^6O^6$

et les sels de la deuxième série ne peuvent perdre leur équivalent d'eau basique, sans que leurs propriétés soient profondément modifiées.

Si l'acide acétique est un acide tribasique, il devra former les trois séries de sels :

1re série.......... $3RO.C^{12}H^9O^9$,
2e série....$(2RO + HO).C^{12}H^9O^9$,
3e série... $(RO + 2HO).C^{12}H^9O^9$;

les sels des deux dernières séries ne pouvant perdre de l'eau, sans que leurs propriétés soient profondément modifiées.

Pour décider la question, il faudra donc préparer un grand nombre d'acétates, dessécher ces acétates autant que possible, sans que leur constitution chimique soit profondément modifiée, c'est-à-dire dans des conditions telles, *que l'acétate desséché, redissous dans l'eau, reproduise par cristallisation le sel primitif;* enfin, soumettre ces acétates à l'analyse. On trouvera ainsi que plusieurs de ces acétates cristallisés renferment de l'eau ; mais celle-ci doit être considérée comme de l'eau de cristallisation, car elle peut être chassée par la chaleur, et le sel desséché, dissous dans l'eau, reproduit, par cristallisation, le sel primitif. Les acétates desséchés présenteront la composition donnée par les formules $RO.C^4H^3O^3$, $2RO.C^8H^6O^6$, $3RO.C^{12}H^9O^9$, etc. ; par conséquent, il n'y a aucune raison pour regarder l'acide acétique comme un acide polybasique ; on le considère donc comme acide monobasique, et on a adopté définitivement, pour l'acide anhydre, la formule $C^4H^3O^3$.

§ 1266. Pour second exemple de la fixation de la formule d'un

acide organique, nous choisirons l'acide malique. Cet acide cristallisé présente la composition suivante :

Hydrogène.............	4,48
Carbone...............	35,82
Oxygène.......	59,70
	100,00.

Divisant les nombres précédents par les équivalents respectifs, on trouve

Pour l'hydrogène.... $\frac{4,48}{12,50}=0,3584$
Pour le carbone..... $\frac{35,82}{75,00}=0,4776$
Pour l'oxygène...... $\frac{59,70}{100,00}=0,5970.$

Les quotients suivent les rapports des nombres 3 : 4 : 5, la formule la plus simple qui puisse convenir à l'acide malique cristallisé est donc $C^4H^3O^5$; mais la formule véritable peut être un des multiples $C^8H^6O^{10}$, $C^{12}H^9O^{15}$, $C^{16}H^{12}O^{20}$, etc., etc.

L'analyse du malate d'argent montre que ce sel renferme :

Oxyde d'argent.........	66,67
Acide malique..........	33,33
	100,00.

Ce sel n'abandonne pas d'eau avant de se décomposer, ce qui nous porte à croire qu'il est anhydre. Si on le regarde comme formé de 1 éq. d'oxyde d'argent et de 1 éq. d'acide malique, on aura l'équivalent de l'acide malique en posant la proportion :

$$66,67 : 33,33 :: 1450 : x, \quad \text{d'où} \quad x=725,0.$$

La combustion du sel d'argent avec l'oxyde de cuivre, donne pour sa composition :

Hydrogène.............	1,15
Carbone...............	13,79
Oxygène...............	18,39
Oxyde d'argent.........	66.67
	100,00.

Cette composition correspond exactement à celle que donne la formule $AgO.C^4H^2O^4$, ainsi qu'il est facile de s'en assurer :

2 éq. hydrogène......	25,0	725,0	1,15
4 » carbone.........	300,0		13,79
4 » oxygène.........	400,0		18,39
1 » oxyde d'argent...	1450,0		66,67
	2175,0		100,00.

L'acide malique cristallisé aurait donc pour formule $C^4H^2O^4 + HO$. Mais il reste à savoir si l'acide est monobasique, auquel cas la formule de l'acide cristallisé serait bien $C^4H^2O^4 + HO$, et celle du malate d'argent $AgO.C^4H^2O^4$;

Ou s'il est bibasique, ce qui donnerait au malate d'argent la formule $2AgO.C^8H^4O^8$, et à l'acide cristallisé la formule $C^8H^4O^8 + 2HO$;

Ou enfin, s'il est tribasique, auquel cas la formule du malate d'argent serait $3AgO.C^{12}H^6O^{12}$, et celle de l'acide cristallisé $C^{12}H^6O^{12} + 3HO$.

Pour décider la question, il faut analyser d'autres sels formés par l'acide malique. Or, on connaît deux malates de chaux :

Le premier, à l'état cristallisé, a pour formule $CaO.C^8H^{11}O^{15}$;
Le second » » » » $CaO.C^4H^2O^4$.

Le premier sel perd 6HO par l'action de la chaleur, sans s'altérer; car, dissous dans l'eau, il reproduit par cristallisation le sel primitif. Le sel desséché a donc pour formule $CaO.C^8H^5O^9$, que l'on peut écrire $CaO.2(C^4H^2O^4) + HO$; on le considère alors comme un bimalate de chaux renfermant 1 éq. d'eau de cristallisation. Mais, comme cette eau ne peut pas être chassée sans que le sel s'altère, on est porté à la regarder comme de l'eau basique, et à écrire les formules des malates de chaux :

1er malate...... $(CaO + HO).C^8H^4O^8$,
2e malate...... $2CaO.C^8H^4O^8$,

On considère, alors, l'acide malique comme un acide bibasique.

L'examen des autres malates conduit à la même conclusion. Ainsi, l'oxyde de zinc forme deux malates qui, à l'état cristallisé, ont des compositions représentées par les formules suivantes :

1er malate............. $ZnO.C^4H^3O^7$,
2e malate............. $ZnO.C^8H^9O^{12}$.

Mais, soumis à l'action de la chaleur, ils perdent une portion de leur eau sans s'altérer, et deviennent :

Le 1er................. $ZnO.C^4H^2O^4$,
Le 2e................. $ZnO.C^8H^5O^9$.

Si on les chauffe davantage, ils perdent encore de l'eau, mais alors ils s'altèrent. Les formules des malates de zinc desséchés deviennent très-simples, et semblables à celles des malates de chaux, si on regarde l'acide malique comme bibasique; elles sont en effet, dans ce cas :

$$2ZnO.C^8H^4O^8,$$
$$(ZnO+HO).C^8H^4O^8.$$

De plus, on connaît un malate d'ammoniaque qui cristallise facilement et en beaux cristaux; sa formule est $(AzH^3.HO).C^8H^4O^8+HO$. Mais ce sel ne perd pas d'eau par la chaleur, avant la température à laquelle il s'altère complétement; l'eau qu'il renferme est donc de l'eau basique, et sa formule doit s'écrire $(AzH^3.HO+HO).C^8H^4O^8$.

Toutes ces considérations nous décident à regarder l'acide malique comme un acide bibasique, formant deux séries de sels, qui ont pour formules $2RO.C^8H^4O^8$, et $(RO+HO).C^8H^4O^8$.

§ 1267. Une discussion de la même nature, fondée sur la composition des diverses séries de sels que l'acide organique peut former avec une même base, et après que ces sels ont été desséchés autant que possible, sans que leur constitution chimique soit altérée, décidera s'il convient de regarder cet acide comme un acide tribasique. Dans ce dernier cas, on obtiendra, en général, trois séries de sels qui seront représentées par les formules suivantes, le symbole $\overline{A}$ désignant l'équivalent de l'acide tribasique :

$$3RO.\overline{A}, \quad (2RO+HO).\overline{A}, \quad (RO+2HO).\overline{A}.$$

Les sels cristallisés pourront renfermer, en outre, de l'eau de cristallisation, mais on reconnaîtra cette eau à ce que, au moins pour certains d'entre eux, elle pourra être chassée par la chaleur, sans que le sel soit altéré dans sa constitution.

Détermination de la proportion de base qui existe en combinaison avec un acide organique.

§ 1268. Pour établir avec quelque certitude l'équivalent d'un acide organique, il est donc nécessaire d'analyser un grand nombre des sels qu'il forme avec les bases minérales; il est, par conséquent, utile que nous insistions quelques instants sur les procédés que les chimistes emploient pour ces analyses.

On détermine presque toujours la proportion de base qui existe dans un sel formé par un acide organique, en grillant ce sel au

contact de l'air. La base minérale reste, soit à l'état isolé, soit à l'état métallique lorsqu'elle est décomposée par la chaleur, soit à un état supérieur d'oxydation quand elle absorbe l'oxygène au contact de l'air, soit, enfin, à l'état de carbonate lorsque ce sel n'est pas décomposé par la chaleur à laquelle l'incinération a lieu. Si l'acide organique renferme du soufre ou du phosphore, la base peut rester en partie à l'état de sulfate ou de phosphate. S'il contient du chlore, du brôme ou de l'iode, une partie, ou la totalité de la base, peut se transformer en chlorure, bromure ou iodure.

Les sels formés par les acides organiques avec les alcalis laissent, après leur grillage, du carbonate alcalin; mais on ne dose jamais la base à cet état, parce que les carbonates alcalins attirent trop facilement l'humidité de l'air. On les transforme en sulfates, en versant, dans le creuset où l'incinération a eu lieu, une dissolution faible d'acide sulfurique, avec les précautions nécessaires pour que la vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique n'occasionne pas de projection de matière. On évapore à sec, et l'on chauffe, à la fin, le creuset à une forte chaleur rouge, pour décomposer le bisulfate qui s'est formé. On déduit le poids de la base de celui du sulfate.

Lorsque le sel organique renferme de la baryte ou de la strontiane, la base reste à l'état de carbonate, et peut être dosée à cet état. S'il renferme de la chaux, la base reste encore à l'état de carbonate si l'incinération a lieu à une basse température; mais, si la calcination est faite à la chaleur rouge, une grande partie de la base passe à l'état de chaux vive. On peut encore, dans ce cas, doser la base à l'état de carbonate, mais il faut, après le grillage, arroser la matière avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, que l'on évapore ensuite à une douce chaleur. Il vaut mieux doser la chaux à l'état de sulfate. A cet effet, on arrose le résidu de l'incinération par de l'acide sulfurique, on chasse l'excès d'acide par la chaleur, et l'on calcine finalement le creuset au rouge. Le dosage de la magnésie à l'état de sulfate doit se faire de la même manière.

Si la base combinée à l'acide organique est du protoxyde ou du sesquioxyde de fer, on grille le sel au contact de l'air; mais, afin d'être sûr que le résidu ne se compose que de sesquioxyde de fer, on l'arrose avec de l'acide azotique, et on le calcine de nouveau Le même procédé s'applique aux sels de cuivre; il reste du protoxyde CuO. Le zinc, combiné à un acide organique, se dose, de même, à l'état d'oxyde ZnO; mais il faut commencer le grillage à la température la plus basse possible, afin de ne pas produire de zinc métallique, dont une partie pourrait se perdre à l'état de vapeur; on

arrose la matière grillée avec un peu d'acide azotique, et on la calcine au rouge.

Le dosage du manganèse combiné avec un acide organique, présente quelques difficultés, parce qu'on ne connaît jamais avec précision la composition de l'oxyde qui reste après le grillage. On commence par griller le sel dans une petite nacelle de platine, afin de détruire la matière organique ; puis on introduit la nacelle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et traversé par un courant de gaz hydrogène. On maintient le courant d'hydrogène jusqu'au refroidissement complet du tube, et l'on retire la nacelle qui renferme alors du protoxyde de manganèse, non pyrophorique.

Les combinaisons des acides organiques avec les oxydes de cobalt et de nickel laissent des oxydes après leur incinération ; mais on est toujours incertain de la composition de ces oxydes. Il est convenable de griller le sel dans une nacelle de platine, puis de le chauffer dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant d'hydrogène. La nacelle contient alors le métal réduit, lequel n'est pas pyrophorique si la calcination a lieu à une température suffisamment élevée.

Le grillage des sels formés par les acides organiques avec les oxydes de chrôme laisse du sesquioxyde de chrôme pur, que l'on pèse immédiatement.

En soumettant à l'incinération les sels que le protoxyde de plomb forme avec les acides organiques, le métal reste souvent complétement à l'état de protoxyde. Mais, souvent aussi, une portion de l'oxyde de plomb se réduit à l'état métallique, de sorte qu'il est convenable de ne jamais faire ces incinérations dans des capsules de platine, car elles pourraient être fortement attaquées. On les exécute dans des capsules de porcelaine que l'on chauffe sur une lampe à alcool, de manière à ne pas atteindre la température de fusion de l'oxyde de plomb, car cet oxyde, fondu, attaquerait le vernis de la porcelaine. Après l'incinération, on verse, dans la capsule, de l'acide azotique concentré, lequel dégage des vapeurs rutilantes si la matière renferme du plomb métallique. On évapore doucement cet acide, et on calcine au rouge sombre le résidu, qui se compose ensuite de protoxyde de plomb pur. On peut aussi peser la capsule après l'incinération, puis y verser de l'acide acétique ; cet acide dissout l'oxyde de plomb, et isole le plomb métallique qui reste sous la forme de petits globules. On lave ces globules, à plusieurs reprises, par décantation dans la capsule, puis on dessèche celle-ci à une douce chaleur. On la pèse une seconde fois; la différence entre les deux pesées donne le poids de l'oxyde de plomb qui se trouvait dans la matière grillée. En pesant la capsule une troisième fois, après avoir retiré les globules de plomb

métallique, et retranchant ce poids de celui qu'on a obtenu dans la seconde pesée, on a le poids du plomb réduit, que l'on transforme en oxyde, par le calcul.

Enfin on peut doser l'oxyde de plomb à l'état de sulfate; on arrose, dans ce cas, la matière incinérée avec de l'acide azotique que l'on évapore, puis avec de l'acide sulfurique qui transforme l'azotate en sulfate. On évapore l'excès d'acide sulfurique, et on calcine le sulfate au rouge.

L'oxyde de bismuth se dose à l'état d'oxyde Bi^2O^3, et le protoxyde d'étain à l'état d'acide stannique, SnO^2. Il faut opérer comme pour l'oxyde de plomb, c'est-à-dire incinérer la matière dans une capsule de porcelaine, arroser le résidu avec de l'acide azotique, et le calciner après l'évaporation de l'acide.

Le dosage exact de l'oxyde d'antimoine présente de grandes difficultés. Le meilleur moyen consiste à griller le sel dans un creuset de porcelaine. Lorsque la matière organique est brûlée, on recouvre ce creuset avec un couvercle percé, au centre, d'une petite ouverture, par laquelle on fait passer l'extrémité d'un tube de dégagement qui amène du gaz hydrogène sec dans le creuset On chauffe au rouge; l'oxyde d'antimoine se réduit à l'état métallique. On maintient le courant d'hydrogène jusqu'à ce que le creuset soit complétement refroidi; puis on pèse l'antimoine métallique.

Les sels formés par le protoxyde et par le sesquioxyde d'uranium laissent, après le grillage, un oxyde d'uranium d'une composition incertaine. Si on calcine ce résidu à une forte chaleur rouge, en plaçant le creuset de platine qui le contient dans un creuset de terre chauffé au milieu d'un feu de charbon, il reste de l'oxyde $2UO.U^2O^3$ (§ 1025); mais il vaut mieux ramener par l'hydrogène l'oxyde d'uranium à l'état de protoxyde, en opérant comme nous l'avons dit pour le manganèse.

La détermination de la quantité d'oxyde d'argent qui se trouve combiné avec un acide organique, se fait avec une grande précision par une simple incinération; l'argent reste à l'état métallique. On le pèse, et on calcule la quantité d'oxyde d'argent correspondante. Si le sel d'argent est soluble, on peut le dissoudre dans l'eau, et précipiter l'argent à l'état de chlorure; on peut aussi employer une dissolution titrée de sel marin, et opérer comme nous l'avons dit (§ 1144).

L'incinération suffit également pour donner exactement le platine contenu dans les sels formés par les acides organiques. Il reste du platine métallique, et on déduit par le calcul la quantité d'oxyde.

L'analyse des sels formés par les acides organiques avec les oxydes de mercure se fait par le procédé général, décrit (§ 1107).

L'ammoniaque combinée avec un acide organique se déduit ordinairement de la quantité d'azote que le sel ammoniacal donne dans sa combustion par l'oxyde de cuivre (§ 1258 et 1259). Mais on peut également doser cette base à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque, comme pour les sels ammoniacaux formés par les acides minéraux. On dissout, à cet effet, le sel ammoniacal dans une petite quantité d'eau, on ajoute un léger excès de bichlorure de platine, on évapore à sec, à une douce chaleur, puis on reprend par un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel le chlorure double de platine et d'ammoniaque est complétement insoluble. Enfin, on peut détruire le sel ammoniacal par la chaux sodique, à la chaleur rouge, recueillir l'ammoniaque dans une dissolution acide, et doser cette base par l'une des deux méthodes que nous avons indiquées (§ 1258 et 1259).

§ 1269. Les procédés que nous venons de décrire ne s'appliquent d'une manière absolue que lorsque l'acide organique ne renferme que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Ils donneraient souvent des résultats inexacts, si l'acide renfermait, en outre, du soufre, du phosphore, ou du chlore.

Si l'acide renferme du soufre, on peut employer les procédés que nous avons décrits, toutes les fois que le sulfate de l'oxyde métallique se décompose facilement par la chaleur, et que le sulfure métallique se change promptement en oxyde par le grillage. S'il en est autrement, une partie de ces procédés donnerait des résultats inexacts. Lorsque la base du sel est un oxyde alcalin ou alcalino-terreux, ou de l'oxyde de plomb, il suffit de chauffer la matière incinérée avec de l'acide sulfurique, la base reste alors à l'état de sulfate que l'on pèse. Si l'oxyde forme un sulfate facilement décomposable par la chaleur rouge, on calcine le résidu du grillage à cette température, après l'avoir traité par un peu d'acide azotique, pour éviter qu'il ne s'y trouve du sulfure métallique qui pourrait attaquer le creuset de platine. Il est prudent, dans tous les cas, d'imbiber la matière, après la calcination, avec une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, d'évaporer, puis de calciner de nouveau. On dégage, ainsi, plus facilement, les dernières traces d'acide sulfurique.

Si l'acide organique renferme du phosphore, les procédés que nous avons décrits sont tous fautifs, il est nécessaire d'employer, pour la détermination de l'oxyde, les procédés de dosage par voie humide, que nous avons décrits à l'article de chaque métal.

Enfin, si l'acide organique renferme du chlore, du brôme ou de l'iode, il est souvent nécessaire de modifier les procédés ordinaires. Lorsque la base combinée à l'acide organique est un oxyde alcalin

ou alcalino-terreux, on arrose le résidu de l'incinération avec de l'acide sulfurique, qui chasse le chlore, le brôme ou l'iode, on évapore l'excès d'acide et on calcine. La base reste à l'état de sulfate.

Ce procédé ne réussit pas toujours facilement, si la base est de l'oxyde de plomb; il faut évaporer plusieurs fois avec de l'acide sulfurique, ou mieux, avec une petite quantité d'une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque.

La plupart des chlorures, brômures et iodures métalliques sont assez volatils, à la chaleur rouge, pour qu'il faille éviter de griller au contact de l'air le sel organique qui renferme du chlore. On est alors obligé, pour doser l'oxyde, d'avoir recours aux procédés de dosage par voie humide, que nous avons décrits pour chaque métal. L'acide organique s'oppose, cependant, quelquefois, par sa présence, aux réactions que présente l'oxyde métallique quand il est combiné avec les acides minéraux. Il faut alors détruire l'acide organique, soit par l'acide azotique concentré, quand cela est possible, soit en le mêlant avec 15 ou 20 fois son poids d'un mélange de carbonate de soude et de nitre, que l'on projette par petites portions dans un creuset d'argent, chauffé sur une lampe à alcool. On cherche, ensuite, l'oxyde métallique dans le résidu alcalin.

Cas où la substance organique jouit des propriétés basiques.

§ 1270. Les substances organiques basiques, actuellement connues, renferment toutes de l'azote. Pour déterminer leur équivalent, il faut analyser, non-seulement les bases isolées, mais encore un certain nombre de sels que ces bases forment avec des acides minéraux, en choisissant de préférence ceux qu'on obtient le plus facilement à l'état cristallisé, et ceux dont l'analyse peut se faire avec la plus grande exactitude. Nous prendrons pour exemple la strychnine.

L'analyse élémentaire de la strychnine donne les résultats suivants :

Hydrogène	6,58
Carbone	75,45
Azote	8,38
Oxygène	9,59
	100,00.

Divisons les nombres précédents par l'équivalent du corps simple auquel chacun correspond, nous aurons

Pour l'hydrogène..... $\frac{6,58}{12,50} = 0,52640$

Pour le carbone...... $\frac{75,45}{75,00} = 1,00600$

Pour l'azote......... $\frac{8,38}{175,00} = 0,04789$

Pour l'oxygène........ $\frac{9,59}{100,00} = 0,09590.$

Les rapports entiers, les plus simples, qui existent entre ces quotients, sont ceux des nombres 11 : 21 : 1 : 2. La formule la plus simple que puisse avoir la strychnine, est donc $C^{21}H^{11}AzO^{2}$; mais, comme les formules multiples $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $C^{63}H^{33}Az^{3}O^{6}$, etc., etc., satisfont également aux résultats de l'analyse, il faut analyser des sels de strychnine.

Les alcalis organiques se combinent, soit avec les hydracides sans les décomposer, soit avec les oxacides; mais dans ce dernier cas, ils fixent toujours les éléments de 1 équivalent d'eau, lesquels ne peuvent plus en être chassés sans que le sel soit altéré. Ainsi, les bases organiques se comportent comme l'ammoniaque, dans leur combinaison avec les hydracides et avec les oxacides.

Nous soumettrons d'abord à l'analyse le chlorhydrate de strychnine, après l'avoir desséché à 100°, dans un courant d'air sec; car le sel cristallisé renferme de l'eau de cristallisation. L'analyse élémentaire nous donnera pour sa composition :

Hydrogène.................	6,21
Carbone...................	68,02
Azote.....................	7,56
Oxygène...................	8,64
Chlore....................	9,57
	100,00.

Le dosage seul du chlore suffit pour établir l'équivalent de la strychnine, en admettant que ce sel est constitué comme le chlorhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire que sa formule est $\overset{+}{Sty}.HCl$, le symbole $\overset{+}{Sty}$ représentant l'équivalent de la strychnine. En effet, 9,57 de chlore correspondent à 9,841 d'acide chlorhydrique, par suite, 100 de chlorhydrate de strychnine renferment 9,841 d'acide chlorhydrique et 90,159 de strychnine. On obtiendra donc l'équivalent de la strychnine, en posant la proportion :

$$9,841 : 90,159 :: 455,7 : x,$$

$$\text{d'où} \quad x = 4175.$$

Or, cet équivalent correspond à la formule $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, qui donne en effet :

22	éq.	hydrogène....	275,0
41	»	carbone.....	3150,0
2	»	azote........	350,0
4	»	oxygène.....	400,0
			4175,0.

La formule de la strychnine libre est donc $C^{42}H^{22}Az^2O^4$, et celle du chlorhydrate desséché $C^{42}H^{22}Az^2O^4.HCl$. La base cristallisée est anhydre. Il est facile de s'assurer, en calculant la composition du chlorhydrate de strychnine en centièmes d'après la formule que nous venons de donner, qu'on obtient, pour chaque élément des nombres identiques à ceux que nous avons transcrits plus haut, et que nous avons supposés obtenus par l'analyse directe.

On peut vérifier cette formule de la strychnine par l'analyse d'autres sels de cette base; par exemple, par celle du sulfate. On reconnaîtra ainsi que le sulfate de strychnine cristallisé, après avoir été desséché à 130°, présente la formule $(C^{42}H^{22}Az^2O^4.HO).SO^3$.

Détermination de la proportion d'acide qui existe en combinaison avec une base organique.

§ 1271. La détermination de la quantité d'acide minéral qui existe en combinaison avec un alcali organique, se fait par les mêmes procédés que ceux que l'on emploie pour doser cet acide dans un sel minéral. Seulement, il est essentiel d'apporter dans cette analyse les soins les plus minutieux, parce que la plus petite erreur peut amener un changement très-notable dans la formule, en général très-complexe, de l'alcali organique. Pour doser la quantité d'acide chlorhydrique qui existe dans le chlorhydrate de strychnine, on commence par doser approximativement l'acide chlorhydrique, en le précipitant à l'état de chlorure d'argent; on opère pour cela comme nous l'avons dit (§ 1131). On trouve généralement un poids un peu trop faible. On admet, pour le moment, que ce poids est exact; et partant de ce poids, on calcule la quantité d'argent pur qui précipiterait exactement l'acide chlorhydrique contenu dans 5 grammes de chlorhydrate de strychnine. On dissout l'argent dans l'acide azotique, et on verse la liqueur dans une dissolution de 5 grammes de chlorhydrate de strychnine. On filtre la dissolution éclaircie par l'agitation, et on recherche, à l'aide d'une dissolution décime d'argent, la quantité d'acide chlorhydrique qui reste encore dans la liqueur (§ 1144). Il est convenable d'employer des procédés analogues pour analyser les sels formés par les autres acides minéraux.

Souvent aussi, on soumet à l'analyse les composés que les chlorhy-

drates des bases organiques forment avec le bichlorure de platine. Ces chlorures doubles se précipitent ordinairement sous la forme de petits cristaux grenus jaunes. Le chlorure double de platine et de strychnine présente une composition analogue à celle du chlorure double de platine et d'ammoniaque; sa formule est $(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}).\ HCl+PtCl^{2}$. En grillant ces composés au contact de l'air, la matière organique se détruit, le chlore se dégage, et le platine reste isolé. Ce procédé est très-convenable pour déterminer l'équivalent de la base organique; la détermination est susceptible d'une grande exactitude, à cause du poids considérable de l'équivalent du platine.

Cas où la substance organique n'est ni acide ni basique.

§ 1272. Lorsque l'espèce organique simple ne jouit ni des propriétés acides, ni des propriétés basiques, il n'y a plus de règle générale pour fixer son équivalent et sa formule. Les chimistes se laissent alors guider par la composition des produits de combinaison, ou de décomposition, auxquels la substance donne naissance, sous l'influence des divers agents chimiques. Ils choisissent, parmi toutes les formules équivalentes, celle qui permet d'exprimer de la manière la plus simple l'ensemble des réactions. Souvent aussi, ils donnent la préférence à la formule qui établit une analogie de constitution avec d'autres substances présentant des réactions semblables. Nous nous bornerons à citer deux exemples, que nous choisirons parmi les plus simples.

Nous avons déjà vu (§ 266) comment on prépare l'hydrogène bicarboné, ou gaz oléfiant. La formule la plus simple qui satisfasse à l'analyse directe de ce gaz, est CH; nous allons montrer comment on est conduit à donner à ce corps la formule $C^{4}H^{4}$.

Si l'on mêle, dans une grande cloche, des volumes égaux de gaz oléfiant et de chlore, il se condense une substance liquide, dont la formule la plus simple est $C^{2}H^{2}Cl$. Si l'on traite cette substance par une dissolution alcoolique de potasse caustique, elle perd la moitié de son chlore et le quart de son hydrogène, à l'état d'acide chlorhydrique qui se combine avec la potasse $(KO+HCl=KCl+HO)$; il se forme en même temps une substance très-volatile, dont la formule la plus simple est $C^{4}H^{3}Cl$. On est, naturellement, porté à regarder le chlore et l'hydrogène, qui se sont séparés à l'état d'acide chlorhydrique, comme engagés dans le composé $C^{2}H^{2}Cl$, différemment des autres portions de chlore et d'hydrogène qui restent, et qui entrent dans la constitution du composé $C^{4}H^{3}Cl$. Les chimistes ont été plus loin : ils ont admis que le chlore et l'hydrogène qui ont

été enleves par l'action de la potasse, existaient réellement à l'état d'acide chlorhydrique dans la substance C^2H^2Cl; et, pour éviter les nombres fractionnaires d'équivalents, ils remplacent la formule C^2H^2Cl, par la formule multiple $C^4H^4Cl^2$, qu'ils écrivent $C^4H^3Cl.HCl$. Or, si l'on donne au gaz oléfiant la formule C^4H^4, la réaction du chlore sur cette substance s'exprime, de la manière la plus simple possible, par l'équation suivante :

$$C^4H^4+2Cl=C^4H^3Cl.HCl.$$

Maintenant, si l'on fait agir le chlore sur la substance C^4H^3Cl, ou sur le composé $C^4H^3Cl.HCl$, il se forme une nouvelle substance, dont la formule la plus simple est $C^4H^3Cl^3$. Cette substance, traitée par une dissolution alcoolique de potasse, abandonne 1 éq. d'hydrogène et 1 éq. de chlore ; nous regarderons ces équivalents comme existant à l'état d'acide chlorhydrique dans la substance $C^4H^3Cl^3$, ainsi que nous l'avons fait pour la substance $C^4H^4Cl^2$, et nous écrirons la formule du nouveau composé $C^4H^2Cl^2.HCl$. Les réactions par lesquelles il dérive, soit de la substance C^4H^3Cl, soit du composé $C^4H^3Cl.HCl$, soit enfin du gaz oléfiant C^4H^4, sont alors des plus simples:

$$\begin{aligned} C^4H^3Cl \quad &+2Cl=C^4H^2Cl^2.HCl, \\ C^4H^3Cl.HCl&+2Cl=C^4H^2Cl^2.HCl+HCl, \\ C^4H^4 \quad &+4Cl=C^4H^2Cl^2.HCl+HCl. \end{aligned}$$

Dans les deux derniers cas, 1 éq. d'acide chlorhydrique devient libre.

Le produit $C^4H^2Cl^2$, ou le composé $C^4H^2Cl^2.HCl$, soumis, à leur tour, à l'action du chlore, donnent un nouveau produit, dont la formule la plus simple est C^2HCl^2. Si nous écrivons cette formule $C^4H^2Cl^4$, et si nous la mettons sous la forme $C^4HCl^3.HCl$, les réactions qui lui donnent naissance par l'action du chlore sur les diverses substances $C^4H^2Cl^2$, $C^4H^2Cl^2.HCl$, C^4H^3Cl, $C^4H^3Cl.HCl$ et C^4H^4, sont les suivantes :

$$\begin{aligned} C^4H^2Cl^2 \quad &+2Cl=C^4HCl^3.HCl, \\ C^4H^2Cl^2.HCl&+2Cl=C^4HCl^3.HCl+HCl, \\ C^4H^3Cl \quad &+4Cl=C^4HCl^3.HCl+HCl, \\ C^4H^3Cl.HCl &+4Cl=C^4HCl^3.HCl+2HCl, \\ C^4H^4 \quad &+6Cl=C^4HCl^3.HCl+2HCl. \end{aligned}$$

Le composé $C^4HCl^3.HCl$ se décompose aussi au contact de la dissolution alcoolique de potasse, mais on n'a pas réussi jusqu'à présent à obtenir la substance C^4HCl^3 à l'état de pureté ; cette substance

paraît s'altérer elle-même par la dissolution alcoolique de potasse. On n'en admet pas moins que cette substance préexiste dans le composé $C^4H^2Cl^4$, par cette seule raison que cela établit une uniformité parfaite dans tous ces composés dérivés, uniformité qui n'est d'ailleurs combattue, jusqu'ici, par aucune autre réaction.

Enfin, la substance $C^4HCl^3.HCl$, soumise à l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, perd complétement son hydrogène, qui se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; il se forme un composé cristallin, qui est un simple chlorure de carbone dont la formule la plus simple est C^2Cl^3. Diverses réactions chimiques montrent que l'un des trois équivalents de chlore n'est pas aussi fortement engagé dans la combinaison que les deux autres. On enlève, par exemple, cet équivalent par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium; il se sépare alors un nouveau chlorure de carbone, dont la formule la plus simple est CCl. Donnons, pour le moment, à ce dernier chlorure de carbone, la formule C^2Cl^2; le premier pourra s'écrire, alors, $C^2Cl^2.Cl$. Mais nous allons montrer qu'il est plus convenable d'écrire ces formules C^4Cl^4, $C^4Cl^4.Cl^2$ En effet, avec ces dernières formules, les réactions qui donnent naissance au chlorure de carbone $C^4Cl^4.Cl^2$, par l'action du chlore sur tous les composés successifs dont nous avons fixé précédemment les formules, sont les plus simples possible :

$$C^4HCl^3.HCl + 4Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 2HCl$$
$$C^4H^2Cl^2 + 6Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 2HCl$$
$$C^4H^2Cl^2.HCl + 6Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 3HCl$$
$$C^4H^3Cl + 8Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 3HCl$$
$$C^4H^3Cl.HCl + 8Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 4HCl$$
$$C^4H^4 + 10Cl = C^4Cl^4.Cl^2 + 4HCl$$

Remarquons, en outre, que le gaz oléfiant C^4H^4 et tous les produits chlorés C^4H^3Cl, C^4HCl^3, $C^4H^2Cl^2$, C^4Cl^4 qui en dérivent, présentent dans leur composition, cette propriété remarquable, qu'on peut les regarder comme un *seul et même groupement moléculaire* C^4H^4, que modifie seulement le remplacement successif de ses équivalents d'hydrogène par un nombre égal d'équivalents de chlore. Ce fait est encore corroboré par le suivant: *Si l'on opérait à une température assez élevée pour que tous ces corps existassent à l'état de gaz, les formules* C^4H^4, C^4H^3Cl, $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3, C^4Cl^4 *représenteraient le même volume de ces divers gaz;* chacune de ces formules correspond, en effet, à 4 volumes de vapeur du corps auquel elle se rapporte.

Les rapprochements et la similitude de constitution que nous avons signalés entre tous ces corps, disparaîtraient si l'on adoptait, pour

chacun d'eux, des formules équivalentes plus simples que celles que nous avons admises. Ils subsisteraient encore, si l'on admettait des formules équivalentes multiples des nôtres; mais ce serait compliquer les formules sans aucun avantage.

§ 1273. Nous choisirons l'alcool pour second exemple, ce liquide présente la composition suivante :

Hydrogène..................	13,05
Carbone....................	52,17
Oxygène....................	34,78
	100,00.

Divisons chacun de ces nombres par l'équivalent du corps auquel il se rapporte, nous obtiendrons les quotients suivants :

Pour l'hydrogène.......	$\frac{13,05}{12,50}=1,0440$
Pour le carbone........	$\frac{52,17}{75,00}=0,6956$
Pour l'oxygène.	$\frac{34,78}{100,00}=0,3478.$

Ces quotients présentent entre eux les rapports des nombres 3 : 2 : 1. La formule la plus simple qu'on puisse donner à l'alcool est donc C^2H^3O; mais toutes les formules multiples de celle-ci représentent également les résultats de l'analyse.

L'alcool est une substance qui ne jouit ni des propriétés acides, ni des propriétés basiques. On ne peut donc pas établir son équivalent, et sa formule chimique, par les méthodes que nous avons développées pour les acides et pour les bases. Il faut avoir recours aux réactions chimiques qui s'opèrent lorsqu'on soumet l'alcool aux divers agents de nos laboratoires, et chercher la formule qui explique toutes ces réactions de la manière la plus simple.

Si on mêle ensemble parties égales d'alcool et d'acide sulfurique, et qu'on abandonne le mélange pendant plusieurs heures à une température de 50 ou 60°, on obtient un acide composé renfermant de l'acide sulfurique et une portion des éléments de l'alcool. Ce corps, qu'on appelle *acide sulfovinique*, forme, avec les bases, des sels définis qui cristallisent très-bien. Puisque c'est un acide, on peut déterminer son équivalent, et par suite, sa formule, par les considérations que nous avons exposées (§ 1265). On trouve ainsi que la formule de l'acide sulfovinique anhydre, c'est-à-dire de l'acide tel qu'il existe dans les sels qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation, est $C^4H^6O.2SO^3$. Si l'on donne à l'alcool la formule C^2H^3O, la réaction qui produit l'acide sulfovinique ne s'explique pas d'une manière simple; car il faut supposer que cette réaction se passe

entre 2 éq. d'acide sulfurique, et 2 éq. d'alcool C^2H^3O, dont l'un ne se comporte pas de la même manière que l'autre. Si, au contraire, on adopte pour l'alcool, la formule équivalente $C^4H^6O^2$, la réaction est des plus simples : 1 éq. d'alcool abandonne 1 éq. d'hydrogène et 1 éq. d'oxygène à l'état d'eau ; le produit C^4H^5O, qui reste après cette séparation, se combine avec 2 éq. d'acide sulfurique pour former l'acide sulfovinique $C^4H^5O.2SO^3$, lequel retient en combinaison l'équivalent d'eau séparé, pour constituer l'acide sulfovinique hydraté $C^4H^5O.2SO^3+HO$.

Si l'on distille le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans une cornue, il passe, à la distillation, un liquide très-volatil, l'*éther*. La formule la plus simple que l'on puisse donner à ce corps, est C^4H^5O. Or, on voit que si l'on adopte pour l'alcool la formule $C^4H^6O^2$, l'éther en dérive simplement par la soustraction de 1 éq. d'eau. La facilité avec laquelle l'alcool perd 1 éq. d'hydrogène et 1 éq. d'oxygène qui se séparent à l'état d'eau, a porté un grand nombre de chimistes à admettre l'existence, dans ce corps, de 1 éq. d'eau toute formée; par conséquent, à regarder l'alcool comme une combinaison de 1 éq. d'éther et de 1 éq. d'eau, et par suite, à écrire sa formule $C^4H^5O.HO$. Mais convient-il d'adopter pour l'éther sa formule la plus simple C^4H^5O, ou une formule multiple équivalente? C'est encore aux réactions chimiques qu'il faut demander la solution de cette question. Or, l'éther se combine avec les acides minéraux; les composés qui en résultent, et qu'on appelle *éthers composés*, ne doivent pas être considérés comme des sels, parce qu'ils n'en présentent aucune des propriétés caractéristiques; mais ce sont des combinaisons définies, dont la composition doit s'exprimer d'une manière simple à l'aide de la formule adoptée pour l'éther. Or, on connaît :

un éther azotique......	$C^4H^5O.AzO^5$,
» carbonique....	$C^4H^5O.CO^2$,
» oxalique......	$C^4H^5O.C^2O^3$,
» acétique......	$C^4H^5O.C^4H^3O^3$;

la formule C^4H^5O, adoptée pour l'éther, donne à toutes ces combinaisons les formules les plus simples possible.

L'éther, soumis à une action oxydante, abandonne de l'eau et se transforme en une nouvelle substance, l'*aldéhyde*, dont la formule la plus simple est C^2H^2O ; mais on écrit cette formule $C^4H^4O^2$, parce que la réaction qui donne naissance à cette substance s'exprime alors, de la manière la plus simple, par l'équation :

$$C^4H^5O+2O=C^4H^4O^2+HO;$$

l'aldéhyde ésente ainsi la même constitution moléculaire que l'éther; il y a un simple remplacement de 1 éq. d'hydrogène par 1 éq. d'oxygène.

L'action oxydante continuant à s'exercer, l'aldéhyde se change en acide acétique. Ce nouveau composé étant un acide, sa formule s'établit ainsi que nous l'avons dit (§ 1265). Nous avons vu que l'acide acétique anhydre, tel qu'il existe dans les sels est $C^4H^3O^3$. Or, la nouvelle réaction s'exprime encore de la manière la plus simple, en admettant pour l'éther la formule C^4H^5O, et pour l'aldéhyde la formule $C^4H^4O^2$. En effet, l'acide acétique dérive de l'aldéhyde par une réaction semblable à celle qui a transformé l'éther en aldéhyde,

$$C^4H^4O^2 + 2O = C^4H^3O^3 + HO;$$

l'équivalent d'eau formée reste combiné à l'acide acétique, et donne l'acide au maximum de concentration. Dans l'acide acétique, comme dans l'aldéhyde, la constitution moléculaire de l'éther s'est conservée, il y a eu seulement remplacement d'un nouvel équivalent d'hydrogène par 1 équivalent d'oxygène.

L'alcool, soumis à des actions oxydantes, fournit les mêmes produits que l'éther, c'est-à-dire d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique. C'est une des raisons qui ont confirmé les chimistes dans l'opinion qui consiste à regarder l'alcool comme un hydrate de l'éther.

Enfin, l'éther, soumis à l'action du chlore sec, sous l'influence de la lumière solaire, donne une série de produits, dont les formules les plus simples sont C^4H^4ClO, $C^4H^3Cl^2O$, C^4Cl^5O. Ces corps dérivent de l'éther C^4H^5O, par des réactions analogues à celles qui ont lieu dans l'action de l'oxygène; elles sont exprimées par les équations :

$$C^4H^5O + 2Cl = C^4H^4ClO + HCl$$
$$C^4H^5O + 4Cl = C^4H^3Cl^2O + 2HCl$$
$$C^4H^5O + 10Cl = C^4Cl^5O + 5HCl.$$

Les nouvelles substances C^4H^4ClO, $C^4H^3Cl^2O$, C^4Cl^5O présentent la même constitution moléculaire que l'éther C^4H^5O; 1, 2 ou 5 équivalents d'hydrogène de l'éther primitif se trouvant remplacés par 1, 2 ou 5 éq. de chlore.

Nous pourrions multiplier ces citations de produits dérivés de l'éther sous l'influence des divers agents chimiques; nous trouverions toujours que les réactions s'expliquent de la manière la plus simple et la plus naturelle, en adoptant pour l'éther la formule C^4H^5O, et, comme aucune de ces explications ne deviendrait plus simple, si on remplaçait cette formule par une formule équivalente multiple, nous adopterons, pour l'éther, la formule C^4H^5O; et, par

suite pour l'alcool, la formule $C^4H^6O^2$, ou $C^4H^5O.HO$. Ces formules, une fois admises, celles de tous les produits dérivés de l'éther et de l'alcool, dont nous venons de parler, se trouvent également fixées.

§ 1274. Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, que l'analyse chimique donnait des résultats absolument exacts ; on conçoit qu'il doit en être rarement ainsi. Les analyses les plus soignées comportent toujours de petites erreurs qui laissent souvent le chimiste dans l'incertitude sur la formule qu'il doit adopter pour le corps analysé, lorsque celui-ci renferme un grand nombre d'équivalents de ses principes élémentaires, et que, par suite, son équivalent est très-élevé. On ne parvient à lever cette incertitude qu'en faisant de nouvelles analyses, avec de plus grands soins, en opérant sur de plus grandes quantités de matière, et dirigeant les opérations principalement dans le but de déterminer rigoureusement l'élément dont le nombre d'équivalents est le plus incertain. Souvent aussi, c'est le poids de l'équivalent du composé que l'on s'attache à déterminer avec la plus grande rigueur, en employant la *méthode des approximations successives* dont nous avons donné un exemple (§ 1271) pour le dosage du chlore contenu dans le chlorhydrate de strychnine.

Le chimiste se laisse aussi guider par des analogies probables de constitution, qui doivent exister entre la substance dont il cherche la formule, et d'autres substances qui présentent avec la première des ressemblances notables dans les propriétés chimiques.

On remarquera, par la suite, que *tous les composés organiques, dont la composition et la formule sont connues avec quelque certitude* (le nombre en est aujourd'hui très-considérable), *renferment, dans leur équivalent, un nombre pair d'équivalents de carbone*. Ce fait n'est certainement pas fortuit, il rend très-probable *qu'il faut adopter pour l'équivalent du carbone un nombre double de celui que nous avons admis*. Noms avons été conduits à adopter le nombre 75,0, pour l'équivalent du carbone, par la considération des combinaisons que ce corps forme avec l'oxygène ; nous avons vu que ces combinaisons sont alors représentées :

L'oxyde de carbone par la formule		CO
L'acide carbonique	»	CO^2
L'acide oxalique	»	C^2O^3.

L'acide oxalique, seul parmi ces composés, renferme un nombre pair d'équivalents de carbone, et se trouve, par conséquent, dans le cas des autres substances organiques. Nous n'avons aucun moyen pour fixer directement la valeur de l'équivalent de l'oxyde de carbone, parce que ce corps est indifférent et ne forme aucune combi-

naison bien caractérisée ; nous pourrions donc, sans inconvénient, adopter C^2O^2 pour la formule de l'oxyde de carbone. L'équivalent de l'acide carbonique se déduit de l'analyse des carbonates. Or, nous avons deux séries de carbonates qui, avec l'équivalent du carbone que nous avons adopté, s'écrivent $RO.CO^2$, $RO.2CO^2$. Mais nous n'avons pu décider, d'une manière péremptoire, quelle était celle de ces séries qui devait être considérée comme renfermant les carbonates neutres. Si, contrairement à ce que nous avons admis avec la plupart des chimistes, nous regardions la seconde série comme celle des carbonates neutres, nous écririons les formules des deux séries $2RO.C^2O^4$, $RO.C^2O^4$. L'acide carbonique renfermerait ainsi un nombre pair d'équivalents de carbone.

Quoi qu'il en soit, le chimiste aura nécessairement égard à la remarque générale que nous venons de signaler ; et il évitera d'adopter une formule qui renferme un nombre impair d'équivalents de carbone.

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES VAPEURS DES SUBSTANCES VOLATILES.

§ 1275. Nous avons vu, dans les précédentes parties de ce cours que, dans les combinaisons des gaz élémentaires, il existait toujours un rapport très-simple entre les volumes de ces gaz ; et que lorsque le composé résultant était lui-même gazeux, on observait également un rapport très-simple entre son volume et la somme des volumes des gaz composants. Cette loi ne convient pas seulement aux corps qui sont gazeux à la température ordinaire, il est probable qu'elle s'applique à tous les corps volatilisables, si on les observe à une température assez élevée pour qu'ils existent à l'état de vapeur, et si cette température est assez supérieure au point de liquéfaction pour que la vapeur suive, au moins approximativement, les lois de dilatation et d'élasticité admises pour les gaz permanents. Nous avons vu, de plus, que, pour les gaz composés auxquels nous avons été conduits à donner des formules chimiques semblables, les équivalents étaient représentés par le même nombre de volumes de vapeur. Ainsi, les gaz chlorhydrique, brômhydrique et iodhydrique, qui résultent de la combinaison de 2 volumes d'hydrogène avec 2 volumes de chlore, de brôme ou d'iode gazeux, ont, pour équivalents en volume, 4 volumes de gaz. Les équivalents que nous serons conduits à adopter pour les nombreux hydrogènes carbonés, en nous laissant guider par des considérations analogues à celles que nous avons développées (§ 1272) pour le gaz oléfiant, sont tous représentés par

4 volumes de vapeur. L'équivalent de l'alcool gazeux est représenté par 4 volumes, si on adopte, pour ce corps, la formule $C^4H^6O^2$. Plusieurs substances organiques présentent, dans leurs réactions chimiques, une analogie parfaite avec l'alcool; les formules, que l'on est conduit à adopter pour ces substances, par des considérations analogues à celles que nous avons indiquées (§ 1273), fixent leurs équivalents gazeux à 4 volumes.

L'éther, auquel nous donnons la formule C^4H^5O, est représenté par 2 vol. de vapeur. Les substances organiques, qui présentent dans leurs réactions chimiques une grande analogie avec ce corps, et nous en connaissons aujourd'hui plusieurs, sont également représentées par 2 volumes de vapeur.

On conçoit, d'après cela, que les densités de vapeurs des composés volatils fournissent, dans un grand nombre de cas, des données précieuses pour guider dans le choix de leurs formules chimiques, surtout lorsque ces composés n'ont encore été que peu étudiés, qu'on ne connaît qu'un petit nombre de leurs réactions chimiques, et que celles-ci sont peu caractérisées.

Quelques substances volatiles donnent des vapeurs qui suivent les lois des gaz permanents, à partir de températures plus élevées seulement de 30 à 40° que leur point d'ébullition; d'autres vapeurs, au contraire, ne satisfont approximativement à ces lois, que quand elles sont chauffées à 200 ou 300° au-dessus de ce point. Or, les lois qui règlent les combinaisons des corps gazeux n'existent, rigoureusement, que dans les circonstances où les gaz suivent la loi de Mariotte pour leurs élasticités et présentent des coefficients de dilatation égaux. Il sera donc nécessaire, lorsqu'on déterminera la densité d'une vapeur, par rapport à l'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, de s'assurer si cette densité est encore la même quand on la détermine à des températures qui diffèrent au moins de 30 à 60°; et c'est seulement, lorsque cette condition est satisfaite, que l'on peut admettre que la vapeur se trouve dans les conditions des gaz permanents, et qu'il est permis de se fonder sur la densité de vapeur pour établir la formule de la substance.

Pour éclaircir ce que nous venons de dire, nous citerons quelques exemples :

L'acide acétique monohydraté $C^4H^3O^3+HO$ bout à 120° sous la pression ordinaire de l'atmosphère; les densités de sa vapeur, par rapport à l'air atmosphérique considéré dans les mêmes circonstances de température et de pression, ont été trouvées les suivantes:

A 125°	3,180	200°	2,248
130	3,105	220	2,132
140	2,907	240	2,090
150	2,727	270	2,088
160	2,604	310	2,085
170	2,480	320	2,083
180	2,438	336	2,083
190	2,378		

On voit que les densités de cette vapeur vont continuellement en diminuant jusqu'à la température de 240°, qui est supérieure de 120° au point d'ébullition de la substance. Mais, on voit aussi qu'à partir de 240° jusqu'à 336°, la densité n'a pas varié d'une manière sensible ; c'est donc cette valeur constante de la densité qu'il faut seule adopter, quand on veut comparer la vapeur de l'acide acétique aux gaz permanents.

Pour un grand nombre d'autres substances volatiles, la densité de la vapeur atteint sa valeur constante à un petit nombre de degrés au-dessus du point d'ébullition ; ainsi, pour l'alcool, qui bout à 78°,5, on a trouvé les densités de vapeur suivantes :

88°	1,725
98	1,649
110	1,610
125	1,603
150	1,604
175	1,607
200	1,602.

A partir de 110°, qui ne surpasse le point d'ébullition que de 30° environ, la vapeur d'alcool a conservé une densité sensiblement constante.

§ 1276. La densité d'une vapeur est le rapport entre le poids d'un certain volume de cette vapeur et celui d'un même volume d'air atmosphérique, considéré dans les mêmes circonstances de température et de pression. Le poids d'un volume quelconque V d'air atmosphérique, à une température et sous une pression connues, se détermine facilement par le calcul. Si la température est exprimée par T et la pression par H_0, on a pour le poids P du volume V d'air, en supposant que V représente le volume exprimé en centimètres cubes,

$$P = 0^{gr},0012932 . V . \frac{1}{1+0,00367 . T} . \frac{H_0}{760}.$$

La force élastique H_0 est supposée représentée par la hauteur de la colonne de mercure à 0° qui lui fait équilibre, exprimée en millimètres ; et T représente la température centigrade d'un thermomètre à air.

Pour obtenir la densité d'une vapeur, il suffit donc de déterminer le poids P′ d'un volume connu V de cette vapeur, à une température T et sous une pression H_0. On suit, pour cela, deux procédés différents : dans le premier, on mesure le volume qui est occupé, à la température T et sous la pression H_0, par la vapeur que produit un poids connu P′ de la substance volatile. Dans le second procédé, au contraire, on vaporise la substance dans une capacité dont le volume est connu *a priori*, et on détermine par l'expérience le poids de la vapeur qui le remplit.

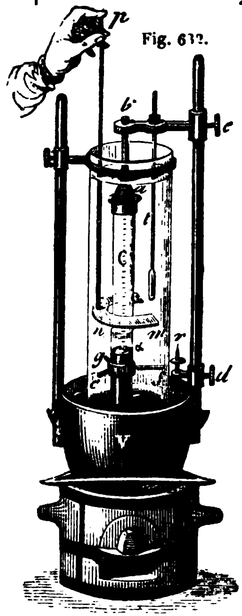


Fig. 632.

Pour déterminer par la première méthode la densité d'une vapeur, on choisit une grande cloche de verre C (fig. 632), graduée exactement en centimètres cubes; on la dessèche avec grand soin, on la remplit de mercure bien sec, puis on la renverse sur un bain de mercure, également très-sec, contenu dans une marmite en fonte V. D'un autre côté, on remplit complétement une petite ampoule (fig. 633), du liquide volatil dont on veut déterminer la densité de vapeur, et, après en avoir fermé les pointes à la lampe, on détermine exactement le poids du liquide contenu. On fait passer cette ampoule dans la cloche C, que l'on entoure ensuite d'un manchon en verre assujetti dans une position verticale. La cloche elle-même est maintenue dans la verticale au moyen de l'ajutage *ab*, et d'une couronne munie de trois tiges *efg*. On remplit le manchon d'eau, si la température ne doit pas dépasser 100° ; et on maintient dans cette eau un thermomètre *t*, de manière que la colonne mercurielle reste toujours complétement plongée dans le liquide. Le manchon doit avoir un diamètre moindre de 5 à 6 centimètres que celui de la marmite; de sorte que la pression atmosphérique s'exerce directement sur une surface annulaire de mercure, comprise entre la paroi extérieure du manchon et la paroi intérieure de la chaudière, et dont le niveau peut être déterminé avec précision, à l'aide de la vis à deux pointes *r* dont on amène la pointe inférieure en contact rigoureux avec la surface du mercure.

Fig. 633.

La marmite étant disposée sur un fourneau, on élève progressivement la température; la dilatation du liquide brise bientôt l'ampoule, et, lorsque la température est suffisamment élevée, le liquide se réduit en vapeur qui déprime le mercure de la cloche. On chauffe jusqu'à ce que l'eau du manchon entre en ébullition; les bulles de vapeur qui traversent le liquide établissent l'uniformité de température dans toute sa masse. Il faut, alors, noter rigoureusement le volume occupé par la vapeur, et la pression à laquelle elle se trouve soumise. Pour obtenir cette dernière donnée, on affleure rigoureusement la pointe inférieure de la vis à la surface du mercure comprise entre le manchon et la marmite : et, à l'aide du cathétomètre, on détermine la différence de niveau entre la surface du mercure dans la cloche et la pointe supérieure de la vis. Il suffit d'ajouter à cette différence la longueur de la vis qui est connue *a priori*, pour avoir la hauteur h de mercure qui, ajoutée à la force élastique de la vapeur, fait équilibre à la pression barométrique extérieure. La colonne h de mercure, ramenée par le calcul à 0°, étant retranchée de la hauteur du baromètre, également ramenée à 0°, donnera la force élastique H'_0 de la vapeur.

Le manchon de verre qui enveloppe la cloche est rarement bien cylindrique; il en résulte, lorsque le manchon est plein d'eau, des déviations dans les rayons lumineux, lesquelles peuvent rendre très-fautive la détermination de la hauteur h au moyen du cathétomètre. Pour s'en assurer, on dirige le fil micrométrique de la lunette du cathétomètre, sur la division de la cloche la plus rapprochée du niveau où s'est arrêté le mercure interieur; puis on enlève l'eau du manchon à l'aide d'un siphon. On s'assure, alors, si le fil du micromètre reste encore superposé sur la division; auquel cas on est assuré que l'interposition du liquide remplissant le manchon ne produisait pas de déviation anormale du rayon. S'il y a eu déplacement, on ramène de nouveau le micromètre sur la même division, et on note le chemin que parcourt pour cela le vernier de l'instrument; cette mesure donne la correction qu'il faut faire subir à la hauteur h, observée dans le premier cas.

Lorsqu'on n'a pas de cathétomètre à sa disposition, le moyen le plus simple pour déterminer la hauteur h, consiste à noter avec soin la position qu'occupe le niveau intérieur du mercure sur la division de la cloche, et à affleurer exactement la surface annulaire extérieure du bain mercuriel avec la pointe inférieure de la vis r. On soutire, alors, complétement l'eau du manchon; on enlève les dernières gouttes d'eau avec du papier joseph, puis, on verse du mercure dans la marmite pour ramener de nouveau la surface ex-

térieure du mercure en affleurement avec la pointe. Comme le bain mercuriel se trouve au même niveau, à l'intérieur et à l'extérieur du manchon, il suffit de noter sur la cloche la division à laquelle affleure ce niveau. La hauteur *h* est alors égale à la distance entre cette division et celle à laquelle s'arrêtait le niveau du mercure dans l'intérieur de la cloche, au moment où on a mesuré le volume de la vapeur.

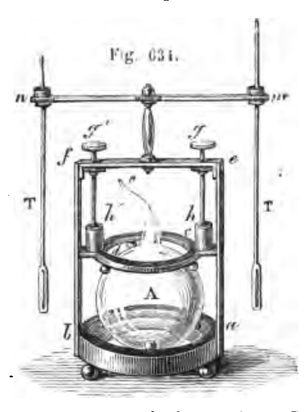
Si la substance entre en ébullition à une température très-peu élevée, on détermine quelquefois la densité de sa vapeur à une température inférieure à 100°. On cherche alors à rendre la température de l'eau du manchon stationnaire au point où l'on veut observer le volume de la vapeur. En réglant convenablement le feu sous la chaudière, il arrive un moment où l'appareil reçoit du foyer une quantité de chaleur égale à celle qu'il perd sur toute sa surface par le contact de l'air ambiant, et par la vaporisation de l'eau du manchon. C'est ce moment, qui se prolonge souvent 8 ou 10 minutes, que l'on choisit pour faire l'observation. Il faut avoir soin de faire agiter continuellement l'eau dans toute sa hauteur, afin qu'elle présente une température uniforme dans sa masse. L'agitateur *pmn* sert à cet effet.

Si l'on a besoin d'observer le volume de la vapeur à une température supérieure à 100°, on remplace l'eau du manchon par une huile fixe, que l'on choisit aussi incolore et aussi transparente que possible. L'expérience présente alors plus de difficultés, et ne donne pas de résultats aussi exacts. L'huile, dont la capacité calorifique est beaucoup moindre que celle de l'eau, se refroidit rapidement au contact de l'air, et, pour obtenir une température stationnaire élevée dans le bain d'huile, il faut chauffer le mercure de la marmite à un degré beaucoup plus haut. Ce mercure dégage alors des vapeurs abondantes auxquelles il faut éviter de s'exposer. On n'est pas non plus certain que la colonne de mercure, soulevée dans la cloche, et qui se trouve en contact immédiat avec la vapeur dont on cherche à déterminer le volume, n'ait pas une température notablement plus élevée que celle de l'huile ambiante. Enfin, si la tension de la vapeur mercurielle peut être négligée, sans erreur sensible, pour les températures inférieures à 100° (car, à cette dernière température, elle ne s'élève qu'à $\frac{1}{2}$ millimètre), il n'en est pas de même pour les hautes températures; il faut donc tenir compte alors de cette tension, qui s'ajoute à la force élastique de la vapeur. Par ces diverses raisons, il est convenable de ne pas employer le procédé que nous venons de décrire, lorsqu'on doit opérer à des températures supérieures à 150 ou 175°.

§ 1277. La seconde méthode s'applique, au contraire, à des températures quelconques, et on n'est arrêté que par la difficulté de se

procurer, pour contenir la vapeur, des enveloppes qui ne soient pas déformées, ou attaquables aux températures très-élevées.

On se sert d'un ballon de verre A (fig. 634), de 400 à 500 centimètres cubes de capacité, que l'on étire en pointe ouverte et recourbée, comme le montre la figure. On commence par dessécher complétement les parois intérieures de ce ballon en mettant sa pointe en communication avec une machine pneumatique, faisant plusieurs fois le vide et laissant rentrer l'air chaque fois. On dispose ensuite le ballon sur le plateau de la balance, à côté d'un thermomètre placé dans la cage. Au bout d'un quart d'heure, temps après lequel on peut admettre que le ballon s'est mis en équilibre de température avec l'air ambiant, on détermine rigoureusement son poids P ; on note la température t du thermomètre et la hauteur H du baromètre. Ce poids se compose du poids du ballon lui-même, et du poids p de l'air qu'il renferme. Soit V la capacité intérieure du ballon exprimée en centimètres cubes, capacité que nous apprendrons bientôt à déterminer ; nous aurons, pour le poids p de l'air contenu,



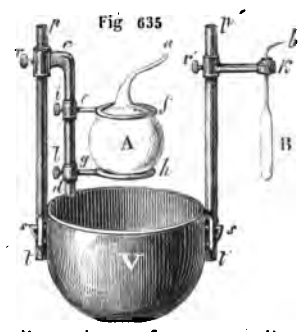
$$p = 0^{gr},0012932.V.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H_0}{760}.$$

Le poids de l'enveloppe seule du ballon est donc (P—p).

On introduit dans le ballon 10 grammes environ du liquide dont on veut déterminer la densité de la vapeur, et on assujettit ce ballon sur un support de cuivre, sa tubulure se trouvant en haut, parce que l'air est alors plus facilement chassé par la vapeur qui se développe dans l'expérience. Ce support peut avoir différentes formes. Celui de la figure 634 se compose de deux anneaux métalliques : l'anneau inférieur *ab* est supporté sur trois petits pieds qui le maintiennent à une distance de trois centimètres du sol ; il porte deux montants à coulisses *ae*, *bf*, reliés par une traverse *ef*. L'anneau supérieur *cd* est muni de deux oreillons qui glissent dans les coulisses des montants *ae*, *bf*. On engage le ballon A entre les deux anneaux, et on le maintient dans une position invariable à l'aide de deux bouchons *h*, *h'* que l'on presse par les deux vis *g*, *g'*. Une tige verticale porte une traverse mobile *mn* à laquelle on fixe

deux thermomètres T, T, dont les réservoirs doivent être placés à la hauteur du centre du ballon. Comme la traverse *mn* est mobile, on peut faire occuper aux thermomètres diverses positions dans le bain, pour reconnaître si celui-ci présente la même température dans ses diverses parties. Le support est assez lourd pour que l'ensemble du ballon et du support enfonce dans l'eau, ou dans les dissolutions salées.

Le bain liquide dans lequel on chauffe le ballon est contenu dans une marmite en fonte disposée sur un fourneau. Lorsque la température ne doit pas dépasser 100°, on remplit la marmite d'eau ; si elle est comprise entre 100 et 125°, on y place une dissolution saturée de chlorure de calcium. Si l'on doit opérer entre 125° et 250°, on emploie une huile fixe, en donnant la préférence aux huiles animales, telles que l'huile de pied de bœuf ; elles donnent moins de vapeur à la même température, et des vapeurs moins âcres que les huiles de graines. Enfin, si l'on doit opérer à des températures encore plus élevées, on se sert de bains métalliques, formés pas des alliages de plomb, de bismuth et d'étain.



La figure 635 représente un support plus simple que celui de la figure 634, et qui a plusieurs avantages sur celui-ci. Il se compose d'une tige en fer *tp*, que l'on fixe, à l'aide d'une vis de pression, sur une des anses *s* de la marmite V. Le long de cette tige *tp*, glisse une pièce de fer recourbée *cd* terminée à sa partie inférieure par un anneau *gh*, sur lequel on place le ballon A. Un second anneau *ef*, fixé à l'extrémité d'une tringle de fer, glisse le long de la tige *cd* et peut y être fixé, à une hauteur quelconque, à l'aide de la vis de pression *i*. C'est au moyen de ce second anneau qu'on maintient le ballon dans une position invariable. Il suffit de faire glisser la partie mobile *cd* du support, le long du montant *tp*, pour faire plonger le ballon dans le bain de la chaudière V. On le fixe ensuite à l'aide de la vis de pression *r*. Lorsqu'on emploie le bain métallique, on commence par l'amener à l'état liquide, avant d'y descendre le ballon.

Une seconde tige de fer *t'p'*, fixée sur l'anse *s'*, porte le thermomètre, qui est un thermomètre à air B, semblable à celui que nous décrirons dans la note de la page 64.

On chauffe progressivement le bain, en ayant soin que la tempé-

rature y soit constamment ascendante. Lorsqu'on a atteint la température d'ébullition du liquide, celui-ci distille; sa vapeur chasse l'air contenu dans le ballon et s'échappe en partie par la pointe *a*. Si la substance est précieuse, on peut recueillir la plus grande partie de celle qui se dégage, en engageant la pointe *a* dans un petit tube bouché à un bout. Puis on continue à élever rapidement la température jusqu'à ce que l'on approche du point auquel on veut faire la détermination. On ferme alors toutes les portes du fourneau : et, agitant constamment le bain, on attend le moment où la température devient stationnaire. On note cette température; puis, après avoir promené la flamme d'une lampe à alcool sous la portion de la tige du ballon qui sort du liquide, afin qu'il n'y reste pas de gouttelettes condensées, on ferme rapidement la pointe *a*, à la lampe, et on note la hauteur H' du baromètre.

On sort alors le ballon du bain, et on le détache après qu'il est refroidi.

La température T du thermomètre à mercure a besoin de subir une correction qui est assez importante dans les températures élevées. Cette correction tient à ce qu'une portion notable de la colonne mercurielle n'étant pas plongée dans le bain, reste à une température très-basse. Soient t la température qu'indique un petit thermomètre dont le réservoir est maintenu au contact de la tige du thermomètre principal, à la hauteur de la moitié environ de la colonne mercurielle qui s'élève au-dessus du niveau du bain; θ la division du thermomètre principal, qui se trouve à 2 ou 3 centimètres au-dessus du niveau du bain. On peut admettre que $(T-\theta)$ représente la portion de la colonne mercurielle qui se trouve à la température moyenne t. Or, cette portion se dilaterait de $(T-\theta).\frac{T-t}{6380}$, si on la chauffait de t à T. Il faut donc, pour avoir la température véritable T' du bain, ajouter à la température observée T le nombre de degrés représentés par l'expression $(T-\theta).\frac{T-t}{6380}$.

Mais la température T' est celle du thermomètre à mercure, il faut avoir la température T'', qui lui correspond sur le thermomètre à air. Les thermomètres à mercure s'accordent nécessairement aux températures 0° et 100°, qui sont les points fixes servant à régler leurs échelles; mais ils ne marchent plus d'accord aux températures supérieures à 100°. Cette circonstance tient à ce que les diverses espèces de verre avec lesquelles on confectionne les réservoirs des thermomètres, ne suivent pas la même loi de dilatation. Le tableau suivant montre les températures du thermomètre à air

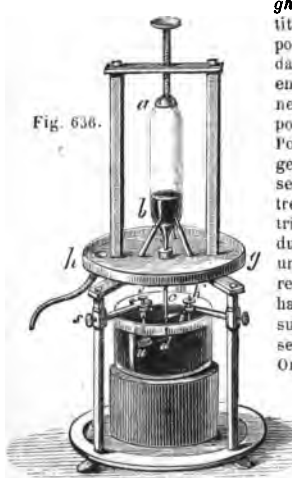
qui correspondent aux indications d'un thermomètre à mercure, suivant que l'enveloppe de celui-ci est formée par le verre ordinaire employé à Paris pour les tubes de chimie, ou par le cristal de Choisy-le-Roi.

TEMPÉRATURES du thermomètre à mercure.	TEMPÉRATURES du thermomètre à air, correspondantes aux températures du thermomètre à mercure, lorsque l'enveloppe de celui-ci est	
	en cristal de Choisy-le-Roi.	en verre ordinaire.
100	100,00	100,00
110	109,95	110,02
120	119,88	120,05
130	129,80	130,09
140	139,73	140,15
150	149,60	150,20
160	159,49	160,26
170	169,36	170,32
180	179,21	180,37
190	189,01	190,35
200	198,78	200,30
210	208,51	210,25
220	218,23	220,20
230	227,91	230,15
240	237,55	240,10
250	247,13	249,95
260	256,71	259,80
270	266,27	269,63
280	275,77	279,49
290	285,20	289,22
300	294,61	298,95
310	303,99	308,60
320	313,29	318,26
330	322,51	327,74
340	331,61	337,17
350	340,62	346,36

Lorsqu'on opère à des températures élevées, qui surpassent par exemple 300°, et qu'on cherche une grande exactitude, il vaut mieux remplacer directement les thermomètres à mercure par des thermomètres à air. Ce remplacement est, d'ailleurs, absolument nécessaire lorsqu'on dépasse 350°, puisqu'à cette température le mercure entre en ébullition, sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Cette ébullition se manifeste même à des températures un peu plus basses, dans les thermomètres à mercure bien purgés d'air, à moins que le calibre du tube ne soit assez étroit pour que le mercure y éprouve une grande résistance dans sa marche. Nous donnerons dans la note *, au bas de cette page, la manière de disposer le

* Le thermomètre à air, employé dans ces expériences, consiste en un simple réservoir cylindrique en verre, de 2 centimètres environ de diamètre et de 12 à 15 centimètres de longueur; il est terminé par un tube capillaire dont le calibre est de 1 à 2 millimètres. Le tube capillaire est recourbé à angle droit, puis effilé à son extrémité. On maintient le réservoir *ab* dans le bain, à côté du ballon dans lequel la vapeur doit se produire. On commence par dessécher complétement le réservoir *ab*, en y faisant plusieurs fois le vide et y laissant rentrer de l'air qui se dessèche en traversant un tube rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. On chauffe alors le bain, et, lorsque la température est devenue stationnaire au point où on veut terminer l'expérience, on ferme simultanément, à la lampe, la pointe du ballon et celle du thermomètre à air.

Le réservoir à air fermé est alors disposé sur le support métallique de la figure 636, la tige traversant un bouchon qui ferme une tubulure ménagée au centre du disque *gh*. La pointe recourbée *cd* plonge dans une petite cuve à mercure. On casse l'extrémité de la pointe à l'aide d'une pince; le mercure monte dans le tube et remplit en partie le réservoir. On entoure le réservoir *ab* de glace pilée, afin d'amener à 0° l'air qu'il contient; puis on bouche la pointe ouverte avec une boulette de cire molle. Pour faire facilement cette opération, sans changer le niveau du mercure dans la cuvette A, on se sert d'une petite cuiller en fer *u*, soudée à l'extrémité d'une tige *uv*, qui glisse le long d'une tringle horizontale *vs*, mobile elle-même le long du pied vertical *st*. On fixe la tringle mobile *vs* à une hauteur telle que la cavité de la cuiller, remplie de cire molle, se trouve exactement à la hauteur et dans la direction de la pointe *cd*. Il suffit donc, pour boucher la pointe, de faire glisser la tige *uv* le long de la tringle horizontale *vs*. On affleure alors exactement le niveau du mercure de la cuvette A, à la pointe *i* d'une vis à deux pointes *ki*; on retire la glace qui environne le réservoir *ab*; et, lorsque la colonne mercurielle soulevée s'est mise en équilibre de température avec l'air ambiant, on mesure rigoureusement, au cathétomètre, la différence de hauteur entre le niveau du mercure dans le réservoir *ab*


Fig. 636.

thermomètre à air, et la méthode par laquelle on en déduit la température.

et la pointe supérieure *k*. En ajoutant à cette différence la longueur de la vis *ki*, on obtient la hauteur *h* de la colonne de mercure soulevée dans le thermomètre à air. Soit h_o cette hauteur ramenée à 0°, H_o la hauteur du baromètre également ramenée à 0°, au moment où l'on a fermé la pointe *d* avec la cire, $(H_o - h_o)$ représente la force élastique de l'air qui se trouve dans le réservoir *ab* à la température de 0°. On retourne alors le support, on détache le thermomètre à air, après en avoir séparé la cuiller *u*, et on le pèse avec le mercure contenu; soit Q ce poids. On remplit ensuite le thermomètre complétement de mercure, que l'on y fait bouillir afin de chasser les dernières bulles d'air. La pointe *cd* doit rester plongée, pendant ce temps, dans une petite capsule remplie de mercure.

Après le refroidissement de l'appareil, on l'enveloppe de glace fondante, et il se remplit complétement de mercure à 0°. On le pèse de nouveau, on trouve un poids Q'. On détermine le poids *q* de l'enveloppe de verre seule, après qu'on a fait sortir le mercure; $(Q'-q)$ est donc le poids du mercure à 0°, qui remplit la capacité totale du thermomètre à la température de 0°; et $(Q-q)$ est le poids du mercure qui était entré dans le thermomètre, lorsque celui-ci était fixé sur le support. $(Q'-Q)$ représente donc le poids du mercure à 0° qui occupe le même volume que l'air restant dans le thermomètre lorsqu'il est à 0° et sous la pression (H_o-h_o). Si l'on désigne par δ la densité du mercure à 0°, $\frac{Q'-q}{\delta}$ représente la capacité en centimètres cubes du thermomètre, et $\frac{Q'-Q}{\delta}$ le volume que l'air à 0° occupe dans cet appareil, au moment où l'on a bouché la pointe *d* avec la cire.

Or, la capacité du thermomètre, à la température T, est $\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT)$. Le volume d'air $\frac{Q'-Q}{\delta}$ à 0° et sous la pression (H_o-h_o) occupe donc, lorsqu'il est porté à la température T, et sous la pression H'_o, un volume $\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT)$. Le volume, que prend un volume $\frac{Q'-Q}{\delta}$ d'air à 0° et sous la pression (H_o-h_o) lorsqu'il est porté à la température T, et sous la pression H'_o, peut être calculé, d'après les lois connues de la dilatation de l'air, par les changements de température et de pression. Ce volume est:

$$\frac{Q'-Q}{\delta}(1+0{,}00367.T)\frac{H_o-h_o}{H'_o};$$

on a donc:

$$\frac{Q'-Q}{\delta}(1+0{,}00367.T)\frac{H_o-h_o}{H'_o}=\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT),$$

d'où

$$\frac{1+kT}{1+0{,}00367.T}=\frac{Q'-Q}{Q'-q}.\frac{H_o-h_o}{XH'_o}.$$

On peut déduire T de cette équation; mais on n'a pas besoin de connaître sa valeur pour calculer la densité de la vapeur. En effet, cette densité est représentée par l'expression

$$\frac{P'-P+p}{0{,}0012932.V.\frac{1+kT}{1+0{,}00367.T}\frac{H'_o}{760}}.$$

Le ballon A ayant été bien essuyé et lavé à l'alcool, si cela est nécessaire, on en détermine exactement le poids P'. On opère autant

Susbtituant pour $\frac{1+kT}{1+0,00367.T}$ la valeur que nous venons de trouver, on obtient pour l'expression de la densité de vapeur

$$\frac{P'-P+p}{1,0012932.V.\frac{Q'-Q}{Q'-q}.\frac{H_0-h_0}{760}}.$$

Le procédé que nous avons décrit (§ 1277) convient pour déterminer les densités de vapeur de toutes les substances organiques volatiles, et celles des substances volatiles minérales, lorsque la température n'a pas besoin d'être portée au delà de 500°; mais il est difficilement applicable pour les températures plus élevées, parce que le verre se ramollit, et que le ballon se déforme sous la pression du bain métallique dans lequel on est obligé de le chauffer. En disposant l'expérience ainsi que nous allons le dire, on peut encore obtenir des résultats exacts à 600 ou 650°.

On se sert de deux tubes $ab, a'b'$ (fig. 637), de même longueur et de même diamètre,

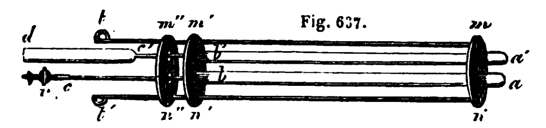


Fig. 637.

en verre aussi difficilement fusible que possible. L'un de ces tubes sert de thermomètre à air: le second doit contenir la vapeur de la substance volatile. Ce dernier se compose d'un réservoir $a'b'$, d'une partie capillaire $b'c'$, et d'une partie plus large $c'd$, où se condense la portion de la substance volatilisée qui sort du réservoir $a'b'$. Le thermomètre à air est terminé par un tube capillaire bc, à l'extrémité duquel on a mastique un petit robinet en acier r. Les deux tubes sont disposés, l'un à côté de l'autre, sur un petit support formé de trois disques de tôle parallèles, reliés par des tringies en fer. Le thermomètre à air a été préalablement rempli d'air sec, et on a introduit dans le tube $a'b'c'$ une certaine quantité de la substance dont on veut déterminer la densité de vapeur. On les chauffe simultanément dans un appareil (fig. 638)

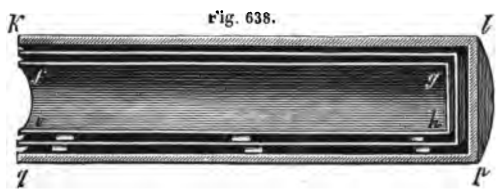


Fig. 638.

formé par deux ou trois tuyaux de tôle concentriques, bouchés à une de leurs extrémités, et maintenus à un écartement de 1 centimètre l'un de l'autre. Ces tuyaux sont engagés dans un tube en fonte $klpq$, que l'on dispose sur une grille demi-cylindrique, de façon à pouvoir être enveloppé de charbons sur tout son contour.

L'appareil étant ainsi disposé, on remplit la grille de charbons incandescents, et on élève rapidement la température, en évitant toute cause de refroidissement momentané. Lorsque la substance volatile a distillé, et que l'excès s'est condensé

que possible dans les mêmes circonstances de température et de pression que dans la pesée du ballon vide. Si ces nouvelles circon-

dans la portion froide du tube *c'd*, on laisse encore élever la température, si le verre ne se déforme pas, mais en rendant le réchauffement aussi lent que possible. On ferme alors, simultanément, le robinet *r* du thermomètre à air, et le tube capillaire *b' c'* qui termine le réservoir à vapeur *a' b'*, en fondant ce tube à la lampe. On note la hauteur H' du baromètre, et l'on retire le support avec les deux tubes qu'on laisse refroidir complétement.

Pour déterminer la température T, à laquelle le thermomètre à air a été porté, on met ce thermomètre en communication avec l'appareil manométrique (fig. 639).

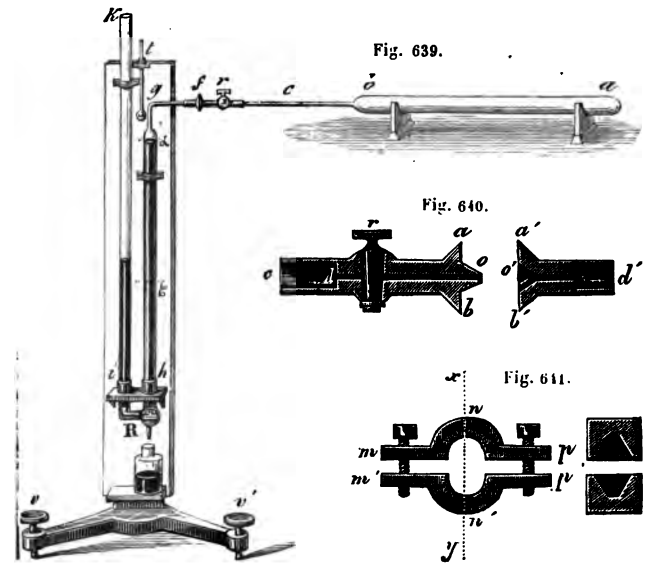


Fig. 639.

Fig. 640.

Fig. 641.

Cet appareil se compose de deux tubes *gh*, *ik*, mastiqués dans une pièce à robinet R semblable à celle de la figure. Le tube *ik* est ouvert à son extrémité supérieure. Le tube *gh* est terminé par un tube capillaire recourbé sur lequel on a mastiqué une tubulure en acier *f*. La figure 640 représente une coupe de la tubulure à robinet *r*, montée sur le thermomètre à air, et une coupe de la tubulure *f* du manomètre. On voit que la première tubulure est terminée par une surface plane *ab* et par un cône saillant *o*; que la seconde porte également une surface plane *a' b'* et un cône creux *o'*, qui s'appliquent exactement sur la surface plane et le cône saillant de l'autre. Pour avoir une fermeture complétement hermétique, il suffit de presser ces deux parties l'une contre l'autre, au moyen de la pince (fig. 641) que l'on serre avec les vis après interposition d'un peu de caoutchouc fondu.

Le manomètre a été rempli de mercure avant d'adapter le thermomètre à air. On enveloppe ensuite celui-ci, complétement, de glace fondante; on fait couler le mer-

stances étaient très-différentes des anciennes, il faudrait apporter à la seconde pesée une petite correction, sur laquelle nous n'insisterons cependant pas, parce qu'en général elle est négligeable.

cure du manomètre par le robinet R, de manière à produire une grande différence de niveau entre les colonnes *gh*, *ik*. On ouvre alors le robinet *r*, une portion de l'air du réservoir *ab* pénètre dans le tube *gh*. On verse avec précaution du mercure dans le tube *ik*, de manière à amener rigoureusement le niveau en affleurement avec un trait α tracé au haut du tube *gh*. On mesure, au cathétomètre, la différence h de hauteur des colonnes mercurielles ; on note la température θ du petit thermomètre t disposé à côté du manomètre, ainsi que la hauteur H'' du baromètre. Le volume de l'air se compose alors du volume V', égal à la capacité du thermomètre à air *abc*, maintenu à 0°, et du volume v que l'air occupe dans le manomètre à la température θ. Le poids de cet air est :

$$0^{gr},0012932.\left[V'+v\,\frac{1}{1+0,00367.\theta}\right]\frac{H_0-h_0}{760};$$

Or, ce même air occupait, à la température inconnue T, au moment où l'on a fermé les robinets, un volume $V'(1+kT)$, et son poids est exprimé par

$$0^{gr},0012932.V'\frac{1+kT}{1+0,00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760},$$

on a donc

$$0,0012932\left[V'+v\,\frac{1}{1+0,00367.\theta}\right]\frac{H_0-h_0}{760}=0,0012932.V'.\frac{1+kT}{1+0,00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760},$$

d'où

$$\frac{1+kT}{1+0,00367.T}=\left[1+\frac{v}{V'}\cdot\frac{1}{1+0,00367.\theta}\right]\frac{H_0-h_0}{H'_0}.$$

Le second membre de cette équation ne renferme que des quantités connues, à l'exception, toutefois, du rapport $\frac{v}{V'}$, que l'on détermine de la manière suivante : le tube *abc* étant détaché du manomètre, on remplit le tube *gh* complétement de mercure ; puis, amenant le robinet R dans la position de la figure 639, on fait couler, avec précaution, le mercure de la branche *gh* jusqu'à ce que le niveau affleure au trait α. On recueille dans un petit flacon le mercure qui sort, et on le pèse. Son poids peut être considéré comme représentant le volume v. On continue à faire couler le mercure de la branche *gh* jusqu'à amener le niveau du mercure à un second trait β, marqué sur le tube *gh*. On pèse également ce mercure ; il correspond à un volume v' qui doit être une fraction notable de la capacité du tube thermométrique. Cela posé, et le niveau du mercure affleurant au trait α du manomètre, sous la pression de l'atmosphère, on adapte le thermomètre à air au manomètre, le réservoir *ab* étant à la température ambiante. Les deux colonnes de mercure sont de niveau dans le manomètre, on a donc un volume d'air $(V'+v)$ sous la pression extérieure H. On fait couler le mercure des deux branches du manomètre, en mettant le robinet R dans la position de la figure, et on amène le niveau du mercure au trait β. Les deux colonnes ne sont plus alors de niveau, on mesure leur différence de hauteur h. On a donc un volume d'air $(V'+v+v')$ sous la pression $(H-h)$; et, d'après la loi de Mariotte,

$$\frac{V'+v}{V'+v+v'}=\frac{H-h}{H}.$$

On déduit de là le volume V'.

$P' - (P - p)$ représente donc le poids de la substance volatile restée dans le ballon. On casse la pointe du ballon sous le mercure ; la pression atmosphérique fait monter le liquide, et le ballon se remplit complétement, si l'air a été entièrement chassé par la vapeur. Nous supposerons que cela a lieu. On retourne alors le ballon, la substance volatile, si elle est liquide, monte dans le col, et peut être enlevée avec une pipette. On achève de remplir le ballon de mercure, que l'on verse ensuite, pour le mesurer, dans une grande cloche graduée en centimètres cubes. On mesure ainsi, exactement, la capacité V que possède ce ballon, à la température ordinaire *t*. Si *k* représente le coefficient de dilatation moyen du

Il ne reste plus à connaître que le poids de la vapeur qui remplissait le réservoir *a'b'* au moment où on l'a fermé, et la capacité de ce réservoir. On peut admettre que le réservoir *a'b'* ne renferme pas d'air, parce qu'on y avait placé primitivement une quantité de matière volatile assez considérable pour que l'air soit complétement expulsé. On brise donc l'extrémité fermée du tube, on pèse celui-ci plein d'air et avec la substance qu'il contient. On détermine de nouveau son poids, après que la substance en a été enlevée ; la différence de poids π représente le poids de la substance. Pour avoir le volume V du réservoir, on pèse l'eau qui le remplit. On a alors tous les éléments nécessaires pour calculer la densité de la vapeur, à l'aide de la formule

$$\frac{\pi}{0,0012932.V.\frac{1+kT}{1+0,00367.T}.\frac{H'_0}{760}},$$

en remplaçant $\frac{1+kT}{1+0,00367.T}$ par sa valeur que nous avons obtenue à l'aide du thermomètre à air.

Il arrive souvent que la substance, dont on cherche à déterminer la densité de la vapeur, s'altère en absorbant l'oxygène de l'air, à la température élevée à laquelle elle se volatilise. Il est nécessaire alors de remplir le tube *a'b'* de gaz azote, et, pour que l'air ne puisse pas y pénétrer facilement, on adapte au tube *c'd'*, à l'aide d'un bouchon, un tube effilé en pointe.

A l'aide du procédé que nous venons de décrire, on pourrait obtenir des densités de vapeur, à des températures très-élevées, s'il était possible de se procurer des tubes de verre très-difficilement fusibles. Malheureusement nos verres les plus réfractaires se ramollissent à la chaleur rouge, et on ne peut pas essayer de les employer pour des températures plus élevées. Il serait facile de construire, par le procédé de coulage que nous avons décrit (§ 715), des tubes de porcelaine, présentant la forme que nous avons donnée à nos tubes de verre. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de fermer à la lampe la partie effilée *c'd'*, lorsque la substance entre en ébullition à une température très-élevée, parce qu'il n'y a pas à craindre alors, qu'au moment où on retire les tubes des manchons, une portion des vapeurs sorties du réservoir puisse y rentrer.

Mais il existe des substances volatiles, dont il y aurait grand intérêt à connaître la densité de vapeur, et qui attaquent fortement, à une haute température, les silicates alcalins. On ne peut plus alors se servir de tubes de verre ou de porcelaine, et il faut avoir recours aux tubes métalliques, que l'on remplit préalablement de gaz azote. La portion de la substance volatile qui reste dans le réservoir à vapeur est alors dosée par des procédés chimiques.

verre, entre les températures t et T, la capacité du ballon sera V ($1+k$T), à la température T. Ainsi, le volume V ($1+k$T) de vapeur de la substance volatile, à la température T, et sous la pression H'_0, pèse ($P'-P+p$). Le poids d'un volume égal d'air atmosphérique, dans les mêmes circonstances de température et de pression est

$$0^{gr},0012932.V(1+kT).\frac{1}{1+0,00367.T}.\frac{H'_0}{760}.$$

Ainsi, la densité de la vapeur de la substance est représentée par

$$\frac{P'-P+p}{0,0012932.V(1+kT).\frac{1}{1+0,00367.T}.\frac{H'_0}{760}}.$$

Nous avons supposé que la vapeur avait chassé complétement l'air du ballon, et, par suite, que celui-ci se remplissait entièrement de mercure. Il en est cependant rarement ainsi; le plus souvent, il reste une bulle d'air; quelquefois même, le volume d'air restant est plus considérable, quand la vapeur possède une grande densité, et qu'on n'a pas introduit primitivement beaucoup de matière dans le ballon. L'expérience n'est pas manquée pour cela, car il suffit de recueillir ce volume v d'air dans une petite cloche graduée, et de le mesurer exactement. Ce volume v pèse

$$0^{gr},0012932.v.\frac{1}{1+0,00367.t''}.\frac{H''_0}{760}=p',$$

en désignant par t'' et par H''_0 la température et la pression de l'air ambiant, au moment de la mesure du volume v.

Le poids de la vapeur qui se trouvait dans le ballon, au moment de la fermeture, est donc ($P'-P+p-p'$).

Le volume v d'air occupe dans le ballon, au moment de la fermeture, à la température T, et supposé réduit à la pression H'_0, un volume

$$v'=v.\frac{1+0,00367.T}{1+0,00367.t''}.\frac{H''_0}{H'_0}.$$

Le volume occupé par la vapeur dans le ballon, à la température T, et sous la pression H'_0, est donc seulement [V ($1+k$T) — v']. Un volume égal d'air, dans les mêmes circonstances de température et de pression, pèse

$$0^{gr},0012932\left[V(1+kT)-v'\right]\frac{1}{1+0,00367.T}.\frac{H'_0}{760}.$$

La densité de la vapeur est donc

$$\frac{P' - P + p - p'}{0,0012932\left[V(1+kT)-v'\right]\frac{1}{1+0,00367.T}\cdot\frac{H'}{760}}$$

Dans les expériences précises, il faut s'arranger de manière qu'il ne reste qu'une quantité d'air très-petite dans le ballon, parce qu'on évite des corrections qui présentent toujours un peu d'incertitude.

Le coefficient moyen k de la dilatation du verre entre les températures 0 et T varie avec les diverses espèces de verre; il varie, pour le même verre, avec la température T. Nous donnerons ici ses valeurs, à différents intervalles de température, pour le verre ordinaire avec lequel les ballons des laboratoires de Paris sont confectionnés.

Entre 0 et	100°	k=0,0000276
»	150	0,0000284
»	200	0,0000291
»	250	0,0000298
»	300	0,0000306
»	350	0,0000313.

Les substances organiques qui entrent en ébullition à des températures élevées s'altèrent souvent facilement au contact de l'air, à la température à laquelle on est obligé de chauffer leurs vapeurs pour obtenir des densités constantes. Il faut, alors, avoir soin de remplir le ballon de gaz acide carbonique, lorsqu'il est disposé dans la chaudière, et avant de chauffer celle-ci. A cet effet, on met la pointe du ballon en communication avec une petite pompe pneumatique, à la seconde tubulure de laquelle on adapte un appareil qui dégage de l'acide carbonique. On fait plusieurs fois le vide, et on laisse entrer chaque fois du gaz carbonique. L'expérience se fait ensuite comme à l'ordinaire.

Dans plusieurs cas, il peut être utile de déterminer la densité d'une vapeur, sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, parce qu'alors la substance bout à une température moins élevée, et qu'en général on n'a pas besoin de porter la température aussi haut pour obtenir des densités constantes. Ce résultat est surtout avantageux lorsqu'on opère sur des substances facilement altérables par la chaleur, et dont le point d'ébullition est élevé. On soude, dans ce cas, au ballon, un tube capillaire *ab* (fig. 642) que l'on termine par un tube plus large *cd*. Le ballon étant disposé dans le bain, on

met le tube *cd* en communication avec un grand flacon, disposé dans un bain d'eau que l'on maintient à une température constante, voisine de la température ambiante. On met la seconde tubulure du flacon en communication avec un manomètre à mercure qui indique, à chaque instant, la pression intérieure, et avec une machine pneumatique à l'aide de laquelle on amène l'air du flacon et du ballon à la force élastique désirée. L'expérience se fait ensuite de la même manière que lorsqu'on opère sous la pression de l'atmosphère; il suffit de remplacer, dans la formule, la pression barométrique H'_0 par la force élastique de l'air, observée sur le manomètre.

Fig. 642.

La seconde méthode que nous venons de décrire, pour déterminer les densités de vapeur des substances volatiles, peut donner des résultats très-inexacts lorsqu'on l'applique à des substances impures, par exemple, à celles qui renferment une petite quantité d'une matière moins volatile, et douée d'une densité de vapeur très-différente. L'erreur devient d'autant plus considérable, qu'on a introduit primitivement une plus grande quantité de substance dans le ballon, parce que la matière moins volatile s'y concentre nécessairement, et que la vapeur remplissant finalement le ballon, contient une bien plus forte proportion de la matière étrangère que la substance qu'on y a introduite. Il est nécessaire, toutes les fois qu'on a de l'inquiétude sur la pureté de la substance dont on cherche à déterminer la densité de vapeur par cette méthode, de recueillir avec soin la portion de matière restée dans le ballon, et de la soumettre à une analyse, afin de reconnaître si sa composition diffère sensiblement de celle de la substance primitive.

§ 1278. Il nous reste encore à montrer comment on compare la densité de vapeur donnée par l'expérience, avec la densité théorique que l'on peut calculer d'après la formule, quand celle-ci est fixée. Prenons pour exemple l'alcool.

Les expériences que nous avons relatées (§ 1275) assignent la densité 1,602 pour la vapeur d'alcool, dans les limites de températures où cette vapeur suit les lois des gaz permanents. La formule que nous avons adoptée pour l'équivalent de l'alcool est $C^4H^6O^2$. Or, nous savons que la densité de l'hydrogène est 0,0692, et nous avons adopté 2 volumes pour son équivalent gazeux. Les 6 équiv. d'hydrogène sont donc représentés par 12 volumes de ce gaz, et pèsent $12 \times 0,0692 = 0,8304$.

La densité *hypothétique* de la vapeur de carbone est 0,8290 (§ 203), et son équivalent gazeux est représenté par 1 volume. Les

4 équivalents de carbone sont donc représentés par 4 volumes de vapeur de carbone, et pèsent $4 \times 0,8290 = 3,3160$.

La densité du gaz oxygène est 1,1056, et son équivalent est représenté par 1 volume. On a donc pour 2 équivalents d'oxygène $2 \times 1,1056 = 2,2112$.

La formule $C^4H^6O^2$ donne donc

3 éq.	carbone.............	3,3160
6 »	hydrogène...	0,8304
2 »	oxygène.............	2,2112
		6,3576

Or, $\frac{6,3576}{4} = 1,5894$ qui diffère peu du nombre 1,602 qui a été donné par l'expérience directe. On en conclut que l'équivalent $C^4H^6O^2$ de l'alcool est représenté par 4 volumes de vapeur.

La différence que l'on remarque entre le nombre théorique 1,5894, et le nombre 1,602 trouvé par l'expérience, peut être attribuée en partie aux petites erreurs que comportent toujours des déterminations de cette nature; mais on observe des différences semblables, et souvent même de plus grandes, quand les expériences sont faites avec la plus complète précision. Cela tient à ce que les lois sur l'élasticité des gaz et leur dilatation par la chaleur, que nous avons admises comme étant rigoureusement les mêmes pour tous ces gaz, ne le sont réellement pas dans les circonstances accessibles à nos moyens d'observation. Les gaz qui n'ont pas encore été liquéfiés, s'en écartent eux-mêmes très-sensiblement, à la température ordinaire; il est donc très-probable que les écarts sont plus considérables pour la plupart des vapeurs, même dans les circonstances les plus favorables de température et de pression où nous puissions les observer.

DE L'ANALYSE DES GAZ.

§ 1279. Nous avons eu fréquemment à nous occuper, dans la première partie de ce cours, de l'analyse des substances gazeuses, soit pour fixer la composition des gaz définis, soit pour déterminer les proportions suivant lesquelles ces gaz se trouvent dans des mélanges. Nous avons décrit les procédés les plus simples employés par les chimistes; mais, comme ces procédés ne permettent pas d'obtenir le degré de précision que la question comporte, nous allons maintenant décrire de nouveaux procédés à l'aide desquels on peut arriver, dans l'analyse des gaz, à une précision qui n'est surpassée par aucun des procédés les plus exacts de l'analyse chimique. Nous supposerons d'abord qu'il s'agit d'analyser un mélange d'air atmosphé-

rique et d'acide carbonique, et, tout en appliquant les procédés précédemment décrits, nous discuterons les causes d'erreur qu'ils présentent.

Nous nous rappelons qu'on mesure un certain volume de ce mélange sur le mercure dans une cloche divisée, et que, pour être plus sûr du degré d'humidité du gaz, on a soin de laisser légèrement humides les parois de la cloche afin que le gaz soit saturé d'humidité.

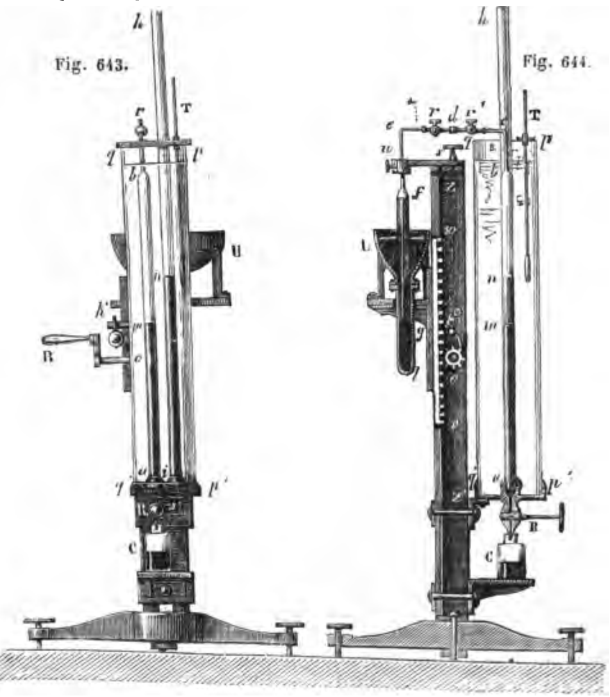
Une première difficulté se présente : Quelle est la température du gaz, et quelle est sa force élastique? On prend ordinairement pour la température du gaz celle qui est marquée par un thermomètre disposé dans le voisinage de la cloche; mais peut-on être sûr que ces deux températures soient identiques? Quant à la pression, on la ramène ordinairement à être égale à celle de l'atmosphère en enfonçant convenablement la cloche, procédé qui présente très-peu de précision : ou bien, quand on opère plus exactement, on laisse une certaine colonne de mercure soulevée, et on la mesure à l'aide d'une règle divisée, ou mieux, par le procédé que nous avons décrit (note de la page 64).

Pour absorber l'acide carbonique, on introduit dans la cloche une petite quantité d'une dissolution concentrée de potasse caustique, et l'on agite : l'acide carbonique est absorbé, et l'on en détermine la proportion en mesurant de nouveau le volume gazeux. Mais cette nouvelle mesure présente encore plus d'incertitudes que la première, car, aux difficultés que nous avons déjà signalées, s'ajoute celle de connaître le degré d'humidité du gaz en présence de la dissolution de potasse. En outre, le ménisque du liquide a complétement changé de forme, puisque de convexe qu'il était à la première mesure, il est devenu concave à la seconde ; les parois de la cloche sont mouillées d'une liqueur visqueuse qui en diminue sensiblement le diamètre. Ces différences s'opposent donc à ce que les deux mesures soient rigoureusement comparables.

On élude ces difficultés en remplaçant la dissolution de potasse par une petite boule de potasse fixée à l'extrémité d'un fil de platine qui sert à l'introduire dans la cloche, à travers le mercure. Mais l'absorption de l'acide carbonique est alors fort lente, et il faut attendre, non-seulement que celle-ci soit complète, mais encore que la potasse ait fixé toute la vapeur d'eau qui existait dans le gaz ou sur les parois de la cloche, afin de dessécher complétement le gaz ; car, autrement, il serait impossible d'apprécier son état de saturation. Pour être sûr que cette condition est remplie, il faut mesurer exactement le gaz après avoir retiré la boule de potasse, y introduire celle-ci de nouveau et l'y laisser séjourner au moins pendant

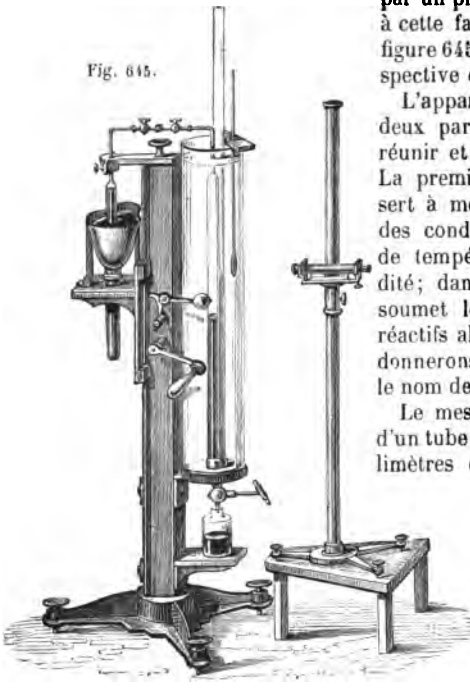
douze heures; une nouvelle mesure du gaz doit donner un résultat identique à celui de la précédente.

On détermine la proportion d'oxygène qui se trouve dans le gaz restant, soit d'après le volume gazeux qui disparaît lorsqu'on brûle ce gaz avec un excès d'hydrogène, soit par la diminution de volume que ce gaz subit lorsqu'on le laisse suffisamment longtemps au contact d'un corps qui se combine avec l'oxygène. Nous avons déjà dit (§ 96) comment on opère cette absorption par le phosphore, et nous avons décrit (§ 83) les eudiomètres dans lesquels on fait cette analyse par combustion; mais, de quelque manière que l'on procède, on se trouve toujours en présence des causes d'erreur que nous avons signalées plus haut.



§ 1280. Avec l'appareil eudiométrique que nous allons décrire, on exécute, au contraire, ces analyses très-rapidement, avec une grande précision, et sans être exposé aux incertitudes dont nous venons de parler. La figure 643 donne la projection géométrique de

la face antérieure. La figure 644 montre une section verticale faite par un plan perpendiculaire à cette face; enfin, dans la figure 645, on a une vue perspective de l'ensemble.


Fig. 645.

L'appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir et séparer à volonté. La première, le *mesureur*, sert à mesurer le gaz dans des conditions déterminées de température et d'humidité; dans la seconde, on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants; nous lui donnerons, à cause de cela, le nom de *tube laboratoire*.

Le mesureur se compose d'un tube *ab* de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé en haut par un tube capillaire recourbé *bcr'*. L'extrémité inférieure de ce tube est mastiquée dans une pièce en fonte *p' q'*, à deux tubulures *a*, *i*, et munie d'un robinet R. Dans la seconde tubulure *i*, est mastiqué un tube droit *ih*, ouvert aux deux bouts, de même diamètre que le tube *ab*, et divisé également en millimètres. Le robinet R est à trois voies, et semblable en tout à celui dont les figures 624, 625 et 626 représentent des coupes, dans les trois positions principales que l'on peut donner à la clef. On peut donc établir à volonté les communications entre les deux tubes *ab*, *ih*, ou faire communiquer seulement avec l'extérieur l'un ou l'autre de ces tubes.

L'ensemble des deux tubes verticaux et de la pièce en fonte forme un appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre cylindrique *pqp'q'* rempli d'eau, que l'on maintient à une température constante pendant toute la durée d'une analyse. La température est

donnée par un thermomètre T. L'appareil manométrique est fixé sur un support en fonte ZZ' muni de vis calantes.

Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre *gf* ouverte par le bas, et terminée en haut par un tube capillaire recourbé *fer*. Cette cloche plonge dans une petite cuve à mercure U, en fonte de fer dont les figures 646 et 647 donnent une idée exacte. La cuvette U est fixée sur une tablette, que l'on peut faire monter à volonté le long du support vertical ZZ' au moyen de la crémaillère *vw*, qui engrène avec le pignon denté *o*, mis en mouvement à l'aide de la manivelle B. Le rochet *k* permet d'arrêter la crémaillère, et, par suite, la cuve U dans l'une quelconque de ses positions. Un contre-poids, fixé au rochet facilite la manœuvre; suivant qu'on le tourne d'un côté ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène pas avec le pignon.

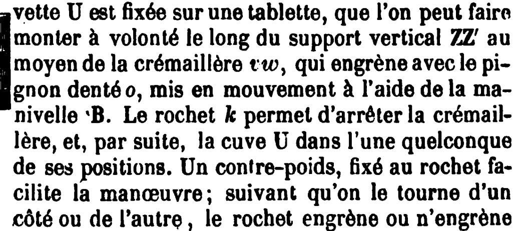


Fig. 646.

Fig. 647.

Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le laboratoire et le mesureur sont mastiquées dans deux petits robinets en acier *r*, *r'*, dont les extrémités rodées s'ajustent exactement l'une sur l'autre. Ces deux robinets ont la même forme que ceux de la figure 639, dont les figures 640 et 641 représentent des coupes.

Le tube laboratoire est maintenu dans une position verticale invariable, au moyen d'une pince *u* garnie intérieurement de bouchons, et que l'on ouvre ou ferme facilement quand on veut ôter le tube ou le mettre en place. Le mesureur *ab* est traversé, vers *b*, par deux fils de platine opposés, dont les extrémités s'approchent à une distance de quelques millimètres à l'intérieur de la cloche, et dont les autres extrémités sont fixées avec un peu de cire sur le bord inférieur du manchon. C'est à l'aide de ces fils que l'on détermine le passage de l'étincelle électrique dans la cloche; l'eau du manchon n'y fait pas obstacle si l'on provoque l'étincelle avec une bouteille de Leyde.

§ 1281. Supposons qu'il s'agisse d'analyser dans cet appareil un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique :

On remplit entièrement le mesureur *ab* de mercure que l'on verse par le tube *ih*; lorsque le mercure s'écoule par le robinet *r'*, on ferme ce dernier. On remplit également de mercure le laboratoire *gf*; à cet effet, le tube *gf* étant détaché de la pince *u*, on enfonce ce tube entièrement dans la cuve U, le robinet *r* étant ouvert, et l'on aspire avec la bouche dans un tube de verre muni d'une tubulure de caoutchouc, dont on applique le bord sur la partie plane de la tu-

bulure *r*. Lorsque le mercure commence à sortir, on ferme le robinet *r*.

On fait passer alors dans le laboratoire le gaz que l'on veut analyser, et que l'on a recueilli à cet effet dans une petite cloche. Le transvasement se fait sur la cuve U elle-même; il est très-facile à cause de la forme que l'on a donnée à cette cuve. On met le laboratoire en place en l'assujettissant avec la pince *u* : on adapte les deux tubulures *r*, *r'* l'une sur l'autre; puis, faisant monter d'un côté la cuve U, et faisant couler de l'autre le mercure de l'appareil mesureur par le robinet R, enfin, ouvrant les robinets *r*, *r'*, on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur. Lorsque le mercure commence à s'élever dans le tube capillaire *fe*, on ralentit l'écoulement du mercure par le robinet R, de façon à faire monter le mercure très-doucement dans le tube *fer*, et l'on ferme le robinet *r* au moment où l'extrémité de la colonne mercurielle affleure à un repère α tracé sur la branche horizontale *er*, à une petite distance de la tubulure *r*. On amène alors le niveau du mercure à une division déterminée *m* du tube *ab*, et on lit immédiatement, sur l'échelle du tube *ih*, la différence de hauteur des deux colonnes. L'eau du manchon a été préalablement agitée à plusieurs reprises, dans toute sa hauteur, par de l'air que l'on y souffle à l'aide d'un tube qui plonge jusqu'en bas.

Soient t la température de cette eau, que l'on rendra stationnaire pendant toute la durée de l'analyse, f la force élastique de la vapeur aqueuse à saturation pour cette température, V le volume du gaz, H, la hauteur du baromètre, enfin h la hauteur du mercure soulevé; $H+h-f$ sera la force élastique du gaz supposé sec. Il est important de donner à l'eau du manchon une température très-peu différente de celle de l'air ambiant, qui, d'ailleurs, ne varie pas sensiblement pendant la très-courte durée de l'expérience; il n'est pas alors nécessaire de ramener à 0, par le calcul, la hauteur du baromètre et celle du mercure soulevé dans l'appareil manométrique *abih*. Le gaz recueilli dans le mesureur est d'ailleurs toujours saturé d'humidité, parce que les parois du tube *ab* sont mouillées d'une petite quantité d'eau; et celle ci est constamment la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève pas en montant, lorsqu'on remplit le tube.

Quand cette mesure est faite, on fait couler de nouveau le mercure du robinet R, et l'on ouvre le robinet *r* pour faire passer tout le gaz ainsi qu'une colonne de mercure dans le tube *rcb*; puis on ferme le robinet *r'*. On détache alors le laboratoire, et l'on y fait monter, à l'aide d'une pipette recourbée, une goutte d'une dissolu-

tion concentrée de potasse; on ajuste de nouveau le laboratoire au mesureur; on fait descendre la cuve U au plus bas de sa course; puis, après avoir versé une grande quantité de mercure dans le tube *hi*, on ouvre progressivement les robinets *r*, *r'*. Le gaz passe alors du mesureur dans le laboratoire, et la petite quantité de dissolution de potasse mouille complétement les parois de la cloche. On ferme le robinet *r* lorsque le mercure commence à descendre du tube mesureur dans la branche verticale *ef* du laboratoire. On attend quelques minutes, pour laisser agir l'action absorbante de la potasse, puis on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur, en faisant monter la cuve U, et couler le mercure du robinet R. Aussitôt que la dissolution alcaline commence à s'élever dans le tube *fe*, on ferme le robinet *r* et l'on détermine le mouvement inverse, c'est-à-dire qu'on fait repasser le gaz du mesureur dans le laboratoire, en faisant descendre la cuve U, et renversant du mercure dans le tube *ih*. Cette opération a pour but de mouiller de nouveau les parois de la cloche *fg* de dissolution de potasse, et de soumettre le gaz à l'action absorbante de la nouvelle couche de potasse.

On peut répéter ces opérations plusieurs fois, si on le juge convenable; mais, ordinairement, après la seconde opération, l'acide carbonique est totalement absorbé. On fait alors passer, pour la dernière fois, le gaz du laboratoire dans le mesureur, et l'on ferme le robinet *r* au moment où le sommet de la colonne alcaline arrive au repère α. On ramène le niveau du mercure en *m* dans le tube *ab*; on mesure la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches *ab* et *ih*, et on note la hauteur H' du baromètre. Nous supposerons que la température de l'eau du manchon n'a pas changé; s'il en était autrement, on la ramènerait à la même température *t* par l'addition d'une petite quantité d'eau chaude ou froide. On rend d'ailleurs cette température uniforme dans toute la hauteur en soufflant de l'air à travers l'eau du manchon.

La force élastique du gaz, dépouillé d'acide carbonique et sec, est donc $(H'+h'-f)$; par suite $(H+h-f)-(H'+h'-f)=H-H'+h-h'$ est la diminution de force élastique occasionnée par l'absorption de l'acide carbonique; et $\frac{H-H'+h-h'}{H+h'-f}$ représente la proportion d'acide carbonique contenue dans le gaz supposé sec.

§ 1282. Il faut maintenant déterminer la proportion d'oxygène qui existe dans le gaz restant. A cet effet, on détache le laboratoire, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau. On le dessèche d'abord avec du papier joseph, puis en le mettant quelques instants en communication avec une machine pneumatique; enfin, après l'avoir

rempli complétement de mercure, on l'adapte au mesureur. La cuve U étant amenée au point le plus haut de sa course, on fait couler le mercure du robinet R; puis, ouvrant avec précaution les robinets r et r', on fait passer le mercure du laboratoire dans le tube ar' du mesureur; on ferme le robinet r' lorsque l'extrémité de la colonne mercurielle arrive à un second repère 6 tracé sur la branche verticale bc. On ramène de nouveau le mercure du mesureur au niveau m, et l'on détermine la différence de niveau h'' et la hauteur H'' du baromètre. $H''+h''-f$ est donc la force élastique du gaz sec; la quantité de ce gaz est un peu plus petite que dans la mesure faite immédiatement après l'absorption de l'acide carbonique, parce qu'une petite quantité (environ $\frac{1}{3000}$) a été perdue lorsqu'on a détaché le laboratoire du mesureur. Cette petite perte n'a d'ailleurs aucune influence sur le résultat de l'analyse, puisque nous mesurons de nouveau le gaz.

Le laboratoire étant de nouveau détaché du mesureur, on y introduit le gaz hydrogène destiné à brûler l'oxygène; on fait passer ce gaz dans le mesureur, en arrêtant le mercure ascendant au repère 6. On affleure de nouveau le mercure en m, on mesure la différence de hauteur h''' des deux colonnes de mercure, et l'on note la hauteur H''' du baromètre. $H'''+h'''-f$ est donc la force élastique du mélange de gaz hydrogène et de gaz à analyser. Comme il faut un certain temps pour que les gaz se mélangent d'une manière parfaite, on ne peut pas opérer immédiatement la combustion par l'étincelle électrique; on obtiendrait le plus souvent une analyse inexacte. Il faut faire passer de nouveau le gaz du mesureur dans le laboratoire, y laisser couler même, par le tube $cdef$, un peu de mercure qui détermine une agitation dans le gaz; enfin, faire repasser le mélange dans le mesureur, en laissant cette fois le mercure remplir complétement le tube étroit $r'cb$, afin que tout le volume du gaz soit soumis à la combustion.

C'est alors qu'on fait passer l'étincelle électrique; puis, ayant établi un excès de pression dans le mesureur ab, on ouvre avec précaution les robinets r, r' pour laisser rétrograder la colonne mercurielle dans le tube bcr' : on l'arrête lorqu'elle arrive au repère 6. On mesure de nouveau la force élastique du gaz restant, après avoir affleuré le mercure en m; $H''''+h''''-f$ est alors cette force élastique. Par suite,

$$(H'''+h'''-f)-(H''''+h''''-f)=H'''-H''''+h'''-h''''$$

est la force élastique du mélange gazeux disparu dans la combustion; $\frac{1}{3}(H'''-H''''+h'''-h'''')$ est la force élastique de l'oxygène contenu dans le gaz sec dont la force élastique est $(H''+h''-f)$,

et $\frac{1}{3}\frac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - f}$ est la proportion d'oxygène contenue dans le gaz débarrassé d'acide carbonique.

Il est facile d'en déduire la proportion d'oxygène contenue dans le gaz primitif.

§ 1283. L'exemple que nous avons choisi suffit pour montrer comment on opère avec cet appareil ; les manipulations sont des plus simples, et l'opérateur les exécute sans avoir besoin d'aucun aide ; enfin, l'opération est tellement rapide, que celle que nous venons de décrire exige moins de trois quarts d'heure : encore la plus grande partie de ce temps est-elle prise par l'absorption de l'acide carbonique et le nettoyage de la cloche après cette opération. Une analyse de l'air, débarrassé d'acide carbonique, se fait en moins de vingt minutes.

Nous remarquerons que, dans cette manière d'opérer, on n'a besoin d'aucun jaugeage de capacité, opération qui est toujours fort délicate ; le volume du gaz est constamment le même, et l'on n'en détermine que les forces élastiques. On se contente ordinairement de mesurer les forces élastiques du gaz en lisant directement sur les tubes gradués *ab*, *ih*, les divisions auxquelles correspondent les colonnes de mercure. Pour éviter les erreurs de parallaxe, on lit ces divisions avec une lunette horizontale (fig. 645), à l'aide de laquelle on apprécie facilement $\frac{1}{10}$ de millimètre. Cette précision est suffisante ; mais on en obtiendrait une plus grande en faisant les mesures avec un cathétomètre.

On peut encore se servir autrement du même appareil ; au lieu de maintenir constant le volume du gaz, et de mesurer ses forces élastiques, on peut faire l'inverse : rendre constante la force élastique et mesurer le volume. Dans ce cas, le tube *ab* doit être jaugé avec précision ; ce jaugeage est d'ailleurs facile à faire, avec une grande certitude, et sur l'appareil monté. Il suffit de remplir le mesureur complétement de mercure ; puis, maintenant constante la température de l'eau qui l'environne, on fait couler successivement le mercure en mettant le robinet R dans la position nécessaire pour que le mercure du tube *ab* s'écoule seul : on pèse le mercure écoulé et l'on note la division à laquelle le niveau du mercure affleure, chaque fois, sur l'échelle du tube.

§ 1284. L'analyse des gaz par combustion n'est exacte que lorsque les gaz comburants et combustibles se trouvent compris entre certaines limites. Lorsque le mélange détonant ne forme qu'une petite fraction du volume total, il ne s'enflamme plus par le passage de l'étincelle électrique, ou, si l'inflammation a encore lieu, la combus-

tion est incomplète. L'expérience a montré que pour des mélanges d'hydrogène et d'oxygène dans lesquels l'hydrogène est en excès, il n'y a plus d'inflammation lorsque le mélange détonant forme une fraction moindre que 0,08 du gaz total : pour une proportion de mélange détonant qui dépasse 0,08, il y a inflammation et la combustion est complète.

Les limites sont différentes quand l'oxygène domine dans le mélange ; la combustion est complète tant que le volume du mélange détonant ne forme pas une fraction moindre que 0,17 du gaz total ; lorsque cette fraction est comprise entre 0,17 et 0,10 la combustion n'est que partielle ; enfin, il n'y a plus d'inflammation lorsque cette fraction devient moindre. La présence d'un excès d'oxygène s'oppose donc plus efficacement à la combustion du mélange détonant que celle d'un excès d'hydrogène. Quel que soit d'ailleurs l'excès d'oxygène qui se trouve dans le mélange, on n'a pas à craindre *qu'une portion de ce gaz disparaisse en se combinant avec le mercure.*

En opérant sur des mélanges à proportions variables d'acide carbonique et de gaz détonant (2 vol. d'hydrogène, 1 d'oxygène), il est facile de reconnaître que l'acide carbonique empêche, plus efficacement encore que l'oxygène, la combustion d'un mélange détonant. L'azote, au contraire, se comporte dans ce cas à peu près comme l'oxygène.

Si le mélange renferme, à la fois, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, l'oxygène y dominant sur l'hydrogène, les analyses peuvent devenir inexactes parce qu'il se forme de l'azotate d'oxydule de mercure. Mais pour que cette formation ait lieu, il faut qu'il se développe, au moment de la combustion, une haute température qui produise une abondante volatilisation de mercure ; et cette condition n'est remplie que quand le volume du mélange détonant est au moins les 0,8 du gaz qui reste après l'explosion, ou les 0,45 du volume total.

Ces limites d'explosibilité varient sensiblement avec les diamètres des tubes eudiométriques ; les variations sont surtout sensibles pour les mélanges de gaz détonant et d'acide carbonique.

Lorsqu'on fait détoner un mélange d'hydrogène, d'acide carbonique et d'oxygène ou d'air atmosphérique, l'hydrogène étant en excès, *une partie de l'acide carbonique est constamment transformée en oxyde de carbone.* Il faut donc, lorsqu'on veut déterminer, par combustion, la proportion d'oxygène qui se trouve dans un air contenant de l'acide carbonique, commencer par absorber cet acide par la potasse.

Réciproquement, lorsqu'on fait brûler un mélange détonant renfermant un excès d'hydrogène dans un gaz qui renferme de l'oxyde de carbone, *il y a toujours une portion de ce dernier gaz transformée en acide carbonique*, et cette portion est d'autant plus grande que la quantité d'oxyde de carbone l'emporte davantage sur l'hydrogène.

Emploi des réactifs absorbants.

§ 1285. On peut souvent employer avec avantage les réactifs absorbants pour l'analyse des mélanges gazeux. Nous avons dit précédemment (§ 1281) comment on se servait de la dissolution de potasse pour absorber l'acide carbonique; nous allons passer en revue les réactifs que l'on peut employer pour absorber l'oxygène.

Le phosphore absorbe l'oxygène très-lentement, à une basse température; l'absorption est souvent encore incomplète après plusieurs jours; pour la hâter, on place, vers la fin, le tube au soleil. Lorsqu'on introduit un globule de phosphore dans un gaz privé d'oxygène, et contenu dans une cloche dont les parois sont mouillées par une dissolution alcaline, on remarque constamment que le gaz augmente de volume; cette circonstance tient probablement à ce que, au contact du phosphore avec la dissolution alcaline, il se forme de l'hypophosphite de potasse, et qu'il se dégage de l'hydrogène ou de l'hydrogène phosphoré. Il faut éviter avec soin que ces circonstances ne se présentent dans les analyses.

Les sulfures alcalins, les sulfites et les hyposulfites absorbent l'oxygène avec une lenteur telle, qu'il est impossible de s'en servir pour l'analyse; on est obligé d'employer un volume considérable de la liqueur absorbante, et, si on laisse agir celle-ci indéfiniment, on obtient souvent une absorption plus grande que celle qui correspond à l'oxygène contenu dans le mélange gazeux.

Le sulfate de protoxyde de fer saturé de deutoxyde d'azote absorbe plus rapidement l'oxygène, mais il ne donne pas non plus d'analyse exacte. A la fin de l'absorption, il faut mettre le gaz en présence d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer pur, pour absorber de nouveau le deutoxyde d'azote que la première liqueur a pu abandonner. Le gaz est donc mis en contact avec des volumes considérables de liqueur, et il est toujours à craindre que sa composition ne soit altérée par une absorption ou un dégagement de gaz opéré par ces liqueurs.

L'hydrate de protoxyde de fer, en suspension dans une dissolu-

tion alcaline, absorbe rapidement l'oxygène. Pour employer ce réactif, on place dans le laboratoire plusieurs tubes étroits ouverts aux deux bouts; puis on introduit 1 ou 2 centimètres cubes de la liqueur. Lorsqu'on fait passer ensuite le gaz dans le laboratoire, il se trouve soumis à une large surface absorbante, parce que les parois des tubes restent couvertes d'hydrate de protoxyde de fer. On peut aussi se passer des tubes intérieurs, et se contenter d'agiter fréquemment le tube laboratoire après l'avoir détaché de l'appareil; mais alors la liqueur visqueuse donne souvent beaucoup de mousse, et il faut attendre longtemps pour que celle-ci s'affaisse.

Le protochlorure de cuivre, dissous dans l'ammoniaque, et le sulfite de protoxyde de cuivre ammoniacal, absorbent aussi très-rapidement l'oxygène. Il faut agiter fréquemment le tube qui renferme le gaz et la liqueur absorbante; mais, comme le gaz renferme alors nécessairement un peu de gaz ammoniac abandonné par la liqueur, on est obligé, avant de le faire passer dans le tube mesureur, de le recueillir dans un second tube laboratoire renfermant quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. On peut aussi se servir des pipettes à gaz, dont la forme est représentée par la figure 648.

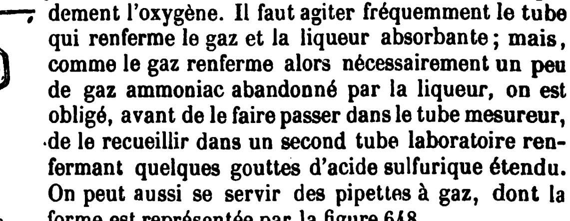


Fig. 648.

La boule A étant remplie de mercure et contenant à sa partie supérieure la liqueur absorbante, la branche *abc* étant également remplie de mercure, ce qui se fait facilement en plongeant l'extrémité *a* dans le mercure et aspirant par l'extrémité *o*, on introduit la branche *ab* dans la cloche qui renferme le gaz, et, aspirant par l'ouverture *o*, on fait passer le gaz dans la boule A. La branche *abc* étant remplie de mercure, on agite l'appareil de façon à faire agir la liqueur absorbante sur le gaz. Lorsque l'absorption est terminée, on fait repasser de nouveau le gaz dans le tube laboratoire; pour y parvenir, on plonge l'extrémité *a* dans le mercure et aspirant en *o*, on fait passer beaucoup de mercure dans la boule B de façon que la colonne mercurielle soit plus haute dans la branche *d*B*o*, on bouche alors, immédiatement, l'orifice *o* avec le doigt légèrement mouillé, et, introduisant la branche *ab* dans le tube laboratoire, puis débouchant l'ouverture *o*, successivement et avec précaution, on fait repasser tout le gaz dans le laboratoire en arrêtant l'écoulement au moment où le liquide absorbant arrive à l'extrémité *a*. On a d'ailleurs introduit, préalablement, dans le tube laboratoire une goutte d'acide sulfurique étendu pour absorber l'ammoniaque contenue dans le gaz.

L'acide pyrogallique dissous dans un excès de potasse caustique,

absorbe l'oxygène très-rapidement, et se prête à l'analyse des mélanges gazeux beaucoup mieux que les réactifs que nous avons précédemment indiqués. On peut, en effet, l'employer immédiatement après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, sans démonter l'appareil. Après l'absorption de l'acide carbonique et la mesure du gaz restant, on introduit dans le laboratoire, à l'aide d'une pipette, quelques gouttes d'une dissolution d'acide pyrogallique qui se mêle à la potasse, et on fait passer le gaz dans le laboratoire ainsi qu'une petite colonne de mercure dans le tube capillaire *ref*. On détache le laboratoire, et on l'agite à plusieurs reprises pour faciliter l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse. Cette absorption est très-rapide et elle est ordinairement complète au bout de dix minutes. On remet alors le laboratoire en place et on procède à la mesure du gaz restant, en opérant exactement comme pour la mesure du gaz débarrassé d'acide carbonique.

Une dissolution d'hématine dans la potasse caustique absorbe aussi l'oxygène en peu de temps; elle peut remplacer le pyrogallate de potasse.

Lorsqu'on emploie fréquemment les liquides absorbants pour l'analyse des mélanges gazeux, il est utile de remplacer le tube laboratoire droit par un tube à boule (fig. 648 *bis*), dont la boule A est assez grande pour contenir tout le mélange gazeux ainsi que le liquide absorbant. Avec cette nouvelle disposition l'absorption du gaz est plus rapide, parce qu'il est plus facile, par l'agitation, de mettre ses diverses parties en contact avec la liqueur absorbante.

Fig. 648 *bis*.

L'emploi des liquides absorbants pour l'analyse des gaz présente une cause d'erreur qu'il n'est pas toujours facile d'éviter. Comme on est souvent obligé d'en employer un volume considérable, il est à craindre que le liquide n'altère la composition du résidu gazeux par les petites quantités de gaz qu'il peut dissoudre ou exhaler. Lorsqu'on ne s'en sert que pour analyser des mélanges d'oxygène et d'azote, cette erreur est moins à redouter si l'on a soin de ne jamais introduire dans l'appareil qu'une dissolution absorbante ayant séjourné longtemps au contact d'une atmosphère d'azote pur; cette condition se trouve naturellement remplie quand on conserve cette liqueur dans un flacon bouché que l'on n'ouvre pas trop fréquemment, ou dans les pipettes (fig. 648) dont nous venons de parler. Mais il n'en serait pas de même si le résidu gazeux contenait encore d'autres gaz que l'azote.

L'analyse de l'air par les réactifs absorbants est plus longue que

celle par combustion avec l'hydrogène. Pour ne pas conserver d'inquiétude sur l'exactitude de l'analyse, il est nécessaire de s'assurer que le résidu gazeux ne subit pas une nouvelle diminution de volume par un séjour plus longtemps prolongé au contact du réactif absorbant. La combustion par l'hydrogène est, au contraire, toujours immédiatement complète, si, toutefois, l'on a eu soin de bien mélanger les gaz en les faisant passer deux fois du laboratoire dans le mesureur, et si la proportion du gaz combustible, par rapport au mélange, est restée au-dessus de la limite que nous avons fixée plus haut (§ 1284), ce que l'on reconnaît facilement quand l'analyse est terminée.

Dans quelques cas spéciaux, que nous indiquerons plus loin, on ne peut pas se servir de la combustion, et il faut avoir recours aux réactifs absorbants pour déterminer l'oxygène.

Le gaz acide sulfureux s'absorbe par la potasse; quand il est mélangé avec de l'acide carbonique, on peut faire l'analyse du mélange au moyen de l'oxyde rouge de mercure ou du peroxyde de plomb, qui n'absorbent que l'acide sulfureux. A cet effet, on applique ces oxydes, délayés avec un peu d'eau, sur une tige de porcelaine dégourdie, où ils restent ensuite fixés; puis on introduit cette tige dans le tube laboratoire, contenant le mélange gazeux, et on l'y laisse jusqu'à ce que l'absorption soit complète. La séparation des deux gaz se fait encore plus facilement au moyen d'une dissolution concentrée de bichrômate de potasse mélangé d'acide sulfurique, qui n'absorbe que l'acide sulfureux.

Le deutoxyde d'azote est absorbé par la dissolution de sulfate de protoxyde de fer; mais l'absorption se fait très-lentement, et elle n'est jamais complète; cela tient à ce que le sel de fer qui s'est chargé d'une certaine quantité de deutoxyde d'azote, abandonne de nouveau une partie de ce gaz dans le vide. Le deutoxyde d'azote s'absorbe, au contraire, rapidement et d'une manière complète par une dissolution de manganate ou d'hypermanganate de potasse, et ces réactifs peuvent être employés avec sûreté pour séparer le deutoxyde d'azote dans les analyses des mélanges gazeux, pourvu que ceux-ci ne renferment pas d'autres gaz absorbables.

Le protoxyde d'azote est également absorbé par les manganate et hypermanganate de potasse, mais l'absorption en est fort lente.

L'oxyde de carbone est absorbé par la dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl. L'absorption est rapide et elle paraît complète.

Le cyanogène s'absorbe immédiatement par la potasse; il peut

être absorbé aussi par l'oxyde de mercure en suspension dans l'eau, mais l'absorption est très-lente.

On absorbe l'hydrogène sulfuré par une petite quantité d'une dissolution de sulfate de cuivre ou d'acétate de plomb.

L'hydrogène bicarboné est absorbé par de l'acide sulfurique de Nordhausen fortement chargé d'acide sulfurique anhydre. On prépare cette dissolution en versant un peu d'acide sulfurique concentré dans un tube où l'on a condensé de l'acide sulfurique anhydre. On peut introduire une petite quantité de cet acide fumant, au moyen d'une pipette recourbée, dans le tube laboratoire renfermant le mélange gazeux, mais alors il se forme beaucoup d'acide sulfureux provenant de la réaction du mercure sur l'acide sulfurique anhydre. Il vaut mieux en imbiber seulement un morceau de mousse de platine ou de coke fixé à un fil de platine, et que l'on introduit au milieu du gaz. Dans tous les cas, avant de faire passer le gaz dans le mesureur, il est nécessaire de le faire séjourner dans un second tube, au contact d'une dissolution alcaline. Il est essentiel aussi que le mélange gazeux soumis à l'action de l'acide sulfurique fumant ne renferme plus d'oxygène ; car le mercure pourrait, au contact de l'acide, absorber facilement une portion de ce gaz.

L'hydrogène bicarboné est également absorbé par une dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre.

Les méthodes par absorption peuvent souvent être combinées utilement avec les procédés par combustion, dans l'analyse des mélanges de gaz ; mais il faut les employer avec beaucoup de circonspection, car elles peuvent facilement induire en erreur, surtout lorsque le gaz que l'on veut doser se trouve en très-petite quantité.

Application de ces méthodes à l'analyse de quelques mélanges gazeux.

§ 1286. Nous allons donner, dans les pages qui suivent, la manière d'appliquer ces méthodes à l'analyse de divers mélanges gazeux ; nous considérerons plus spécialement les mélanges dans lesquels entrent l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'hydrogène protocarboné et l'hydrogène bicarboné ; ce sont ceux qui se présentent le plus habituellement. S'il existait, en outre, dans ces mélanges, de l'acide carbonique, du deutoxyde d'azote, du cyanogène, de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide sulfureux, on commencerait par les absorber au moyen des réactifs absorbants que nous avons fait connaître (§ 1285).

Nous supposerons donc que les mélanges gazeux ont été préalablement débarrassés de ces gaz, et notamment d'acide carbonique.

Mélanges d'oxygène et d'azote.

§ 1287. L'analyse des mélanges d'oxygène et d'azote se fait par combustion dans l'eudiomètre en opérant comme nous l'avons dit (§ 1282). Nous nous arrêterons seulement sur les deux cas extrêmes :

1° Quand le mélange renferme très-peu d'oxygène;

2° Quand il contient, au contraire, très-peu d'azote.

Lorsque le mélange gazeux renferme très-peu d'oxygène, on n'obtient plus de combustion, ou si, après l'avoir mélangé d'un excès d'hydrogène, on fait passer l'étincelle électrique, la combustion est incomplète. On y ajoute alors une certaine quantité de gaz de la pile, et, après avoir déterminé un mélange homogène en faisant passer plusieurs fois le gaz du mesureur dans le laboratoire, on excite l'étincelle; la combustion a lieu alors d'une manière complète, et la diminution de volume que le mélange a subie donne la somme de l'hydrogène et de l'oxygène qui se sont combinés. Le $\frac{1}{3}$ de cette somme donne l'oxygène, et les $\frac{2}{3}$ l'hydrogène. On n'a aucun compte à tenir du gaz de la pile introduit, parce qu'il disparaît complétement par la combustion. Il est clair d'ailleurs qu'il faut toujours s'assurer si le volume de l'hydrogène que l'on a ajouté est plus grand que les $\frac{2}{3}$ du volume disparu; car s'il en était autrement, c'est qu'il pourrait rester encore une portion d'oxygène dans le résidu gazeux.

Pour préparer le gaz de la pile, on place de l'eau récemment bouillie, et additionnée d'un peu d'acide sulfurique, dans un gros tube bouché à un bout; on fait descendre dans cette eau deux lames de platine qui terminent les deux fils de la pile, lesquels traversent le bouchon obturateur du tube. Ce même tube est traversé par un tube abducteur qui sert à recueillir le gaz sur une cuve à mercure. Quatre couples de Bunsen, moyennement chargés, suffisent pour donner un dégagement abondant de gaz. On laisse le gaz se perdre à travers le mercure pendant plusieurs heures, afin d'être sûr que l'eau a dissous les deux gaz dans les proportions qui conviennent, sous une atmosphère formée de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène. On recueille alors le gaz dans des cloches. Avant de s'en servir, il faut s'assurer qu'il ne laisse pas de résidu à la combustion. A cet effet, on mesure exactement dans l'eudiomètre un certain volume d'air atmosphérique, on y fait passer un volume à peu près égal de gaz de la pile, et, après avoir opéré le mélange parfait des gaz, on fait passer l'étincelle. Si le gaz de la pile renferme les deux gaz dans les proportions exactes qui constituent l'eau, l'air atmosphérique occupe, après la combustion, exactement le même volume qu'avant.

Lorsque le mélange renferme, au contraire, beaucoup d'oxygène, la combustion se fait toujours facilement, et l'analyse est exacte, pourvu que l'on ait mis un excès d'hydrogène. Mais, lorsqu'on ne connaît pas la composition approchée du gaz, il arrive quelquefois que l'on est obligé d'ajouter une si grande quantité d'hydrogène, qu'on ne peut plus mesurer cette

quantité en ramenant le gaz au même volume, parce que la colonne de mercure qui lui fait équilibre dépasserait l'extrémité supérieure du tube *cd*. On aurait pu, il est vrai, éviter cet inconvénient en opérant sur une petite quantité du mélange à analyser, mais on peut continuer l'analyse en affleurant le mélange de gaz et d'hydrogène à un repère *m'* plus bas que le repère *m*. On fait passer l'étincelle électrique après avoir mis le gaz à peu près en équilibre avec la pression extérieure, et l'on mesure la force élastique du résidu, soit au niveau *m*, soit au niveau *m'*. Il est facile de déterminer par le calcul, et à l'aide d'une nouvelle mesure faite avec l'appareil, les forces élastiques que présenteraient les mélanges gazeux si, au lieu d'affleurer au niveau *m'*, on avait constamment affleuré au niveau *m*. Il arrivera souvent que le résidu gazeux de la combustion, affleuré successivement aux repères *m* et *m'*, corresponde à des forces élastiques mesurables sur le tube *ih*. S'il en était autrement, on ferait sortir une portion du gaz, ou l'on ferait entrer un peu d'air atmosphérique pour que cette condition soit remplie. Soient H' et H'' les forces élastiques qui correspondent au même gaz lorsqu'il est affleuré successivement aux repères *m* et *m'*; H la force élastique du mélange de gaz et d'hydrogène qui, ne pouvant pas être affleuré en *m*, a été amené au repère *m'*; *x* la force élastique que marquerait ce gaz s'il était affleuré au repère *m*; on aura évidemment

$$x = H \frac{H'}{H''}.$$

Souvent, on rencontre l'inconvénient inverse : le résidu gazeux est trop petit pour qu'on puisse le mesurer au repère *m*; on le mesure alors à un repère plus élevé, et on détermine, par un calcul semblable à celui que nous venons d'indiquer, la force élastique que le gaz présenterait si le niveau était affleuré en *m*.

On peut aussi éluder la difficulté d'une autre manière. Après avoir fait passer dans le tube laboratoire le résidu gazeux dont le volume est trop petit pour être mesuré au repère ordinaire, on introduit dans le mesureur une certaine quantité d'air, dont on détermine la force élastique après avoir affleuré le mercure aux repères *m* et 6; puis on y fait passer le gaz recueilli dans le laboratoire et l'on détermine l'accroissement qu'il produit dans la force élastique.

Si la proportion d'azote est très-petite dans le mélange, et si l'on n'a pas mis un grand excès d'hydrogène, il peut se faire que le résidu de la combustion ne puisse être mesuré qu'en le réduisant à un très-petit volume. Il est convenable, dans ce cas, si l'on cherche à obtenir une grande exactitude, de ne regarder cette analyse que comme approximative, et d'en faire une nouvelle dans laquelle on emploiera une plus grande proportion d'hydrogène.

Mélange d'hydrogène et d'azote.

§ 1288. Pour faire l'analyse de ce mélange on le brûle dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène; le volume de l'hydrogène est alors les $\frac{2}{3}$ du volume disparu. Il est nécessaire, dans cette expérience, de veiller à ce que

le volume du gaz détonant ne forme pas plus des 0,8 du résidu gazeux qui reste après la combustion, sans quoi il se formerait de l'azotate de mercure (§ 1284). Il est toujours facile d'éviter cette circonstance en augmentant la quantité d'oxygène, dont l'excès, plus ou moins grand, ne nuit d'ailleurs pas à la précision de l'analyse. On peut aussi faire la combustion en deux fois. On ajoute d'abord une quantité insuffisante d'oxygène, que l'on mesure exactement; on fait passer l'étincelle, et l'on mesure le résidu; on ajoute à celui-ci un excès d'oxygène que l'on détermine rigoureusement, et l'on fait une nouvelle combustion. C'est toujours de cette manière qu'il convient d'opérer lorsque le gaz ne renferme que très-peu d'azote, parce qu'alors on est obligé d'ajouter un grand excès d'hydrogène pour pouvoir mesurer le résidu après la combustion. On peut aussi, pour augmenter le résidu, ajouter au mélange à analyser de l'air atmosphérique que l'on mesure exactement, puis de l'oxygène afin d'avoir un excès de ce gaz.

Si la proportion d'hydrogène est, au contraire, très-petite, on obtient un mélange inexplosible après l'addition de l'oxygène. Pour obtenir une combustion complète on ajoute du gaz de la pile.

Mélange d'oxygène et d'hydrogène.

§ 1289. Après avoir mesuré le gaz dans l'eudiomètre, on fait passer une étincelle électrique; les $\frac{2}{3}$ du volume disparu sont de l'hydrogène, et l'oxygène est le $\frac{1}{3}$ de ce volume. Le résidu gazeux est de l'oxygène ou de l'hydrogène. Il suffit de s'assurer de sa nature. Si ce résidu était trop petit pour être mesuré, il faudrait, après s'être assuré de sa nature, faire une seconde analyse en ajoutant au mélange un excès de l'un ou de l'autre gaz que l'on mesurerait exactement, ou employer l'artifice que nous avons décrit (§ 1287).

Mélange d'azote, d'oxygène et d'hydrogène.

§ 1290. Ce mélange s'analyse comme le précédent; seulement, après avoir déterminé une première combustion par l'étincelle électrique, et s'être assuré s'il reste de l'hydrogène ou de l'oxygène dans le résidu, on ajoute un excès du gaz qui y manque, et l'on fait une nouvelle combustion, après addition de gaz de la pile, si cela est nécessaire. On prend, d'ailleurs, les mêmes précautions que dans l'analyse du mélange d'oxygène et d'hydrogène; mais il faut veiller, en outre, à ce que, dans l'une ou l'autre de ces combustions, si elle a lieu en présence d'un excès d'oxygène, le volume de gaz détonant ne forme jamais plus des 0,8 du résidu qui reste après la combustion; autrement on aurait des produits nitreux. Il est toujours facile d'éviter cet inconvénient en ajoutant une certaine quantité d'air atmosphérique dont on tient compte.

Mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone.

§ 1291. On fait passer l'étincelle électrique et l'on mesure le résidu; on fait passer ensuite celui-ci dans le laboratoire, au contact de la dissolution de

potasse, et, par l'absorption qui se produit, on a l'acide carbonique formé. Or 1 volume d'oxyde de carbone consomme $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène et donne 1 volume d'acide carbonique. Ainsi, le volume cherché de l'oxyde de carbone est précisément égal à celui de l'acide carbonique trouvé; il est aussi le double de la diminution du volume que le gaz a éprouvé par la combustion.

Si la proportion d'oxyde de carbone est petite, il y a combustion incomplète ou absence de combustion; il faut alors ajouter du gaz de la pile. L'addition de ce gaz est utile dans tous les cas, parce que la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone n'étant pas très-considérable, la combustion est souvent incomplète.

Mélange d'azote et d'oxyde de carbone.

§ 1292. On ajoute à ce mélange un excès d'oxygène que l'on mesure exactement, puis une certaine quantité de gaz de la pile, et l'on fait détoner; le volume de l'oxyde de carbone est le double de celui qui disparaît par la combustion, et il est égal au volume de l'acide carbonique formé, que l'on détermine rigoureusement en l'absorbant par la potasse. Il faut seulement veiller à ce que le mélange combustible ne soit pas en assez forte proportion, par rapport au gaz inerte, pour qu'il se forme des produits nitreux. Cet inconvénient n'est bien à craindre que lorsque l'on a ajouté beaucoup de gaz de la pile, parce qu'alors la température s'élève assez pour produire une abondante volatilisation de mercure. On l'évite, dans tous les cas, en ajoutant au gaz une quantité convenable d'air atmosphérique dont on tient compte dans le calcul de l'expérience.

Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

§ 1293. On ajoute à ce mélange un volume d'oxygène un peu plus grand que le sien; on fait détoner, et l'on note l'absorption m; enfin, on absorbe l'acide carbonique par la potasse. Soient n le volume de l'acide carbonique que l'on trouve ainsi, x la proportion d'hydrogène, z celle de l'oxyde de carbone. L'hydrogène, en brûlant, consomme son demi-volume d'oxygène: ainsi, par suite de la combustion du gaz hydrogène, il y a une diminution de volume $\frac{3}{2}x$. L'oxyde de carbone consomme son demi-volume d'oxygène et produit un volume d'acide carbonique égal au sien; l'absorption produite par la combustion de ce gaz est donc $\frac{1}{2}z$. Ainsi on a

$$\frac{3}{2}x+\frac{1}{2}z=m,$$

$$z=n.$$

d'où

$$x=\frac{2m-n}{3}.$$

Il est nécessaire d'ajouter un volume considérable d'oxygène, afin qu'il reste, après l'explosion, assez de gaz pour que sa mesure puisse se faire

avec précision. Si le mélange primitif renfermait très-peu d'hydrogène, il serait prudent, après la combustion, d'introduire du gaz de la pile, et de faire détoner de nouveau, afin d'être sûr que l'oxyde de carbone est entièrement brûlé.

Mélange d'azote, d'oxygène et d'oxyde de carbone.

§ 1294. Si ce mélange renferme beaucoup d'azote, peu d'oxyde de carbone et une quantité d'oxygène plus que suffisante pour changer l'oxyde de carbone en acide carbonique, on ajoute du gaz de la pile au mélange, et l'on fait détoner. Soit m l'absorption produite par la combustion ; on détermine le volume n d'acide carbonique formé. Soient V le volume du mélange primitif, y le volume d'oxygène, z celui de l'oxyde de carbone, enfin u celui de l'azote, on aura d'abord les deux équations

$$z = n.$$
$$\frac{z}{2} = m, \quad \text{d'où} \quad n = 2m$$

qui devront donner la même valeur pour z ; ce qui prouvera que c'était bien de l'oxyde de carbone qui existait dans le mélange.

On ajoute alors un excès d'hydrogène, et une certaine quantité de gaz de la pile si l'on suppose qu'il ne reste que peu d'oxygène dans le mélange ; soit m' la nouvelle absorption qui a lieu par la combustion, on aura

$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3},$$
$$u = \mathrm{V} - y - z = \mathrm{V} - \frac{3n}{2} - \frac{m'}{3}.$$

Si l'oxyde de carbone domine par rapport à l'oxygène, il faut ajouter immédiatement un excès d'oxygène a, et l'on a alors, en conservant les mêmes notations que ci-dessus :

$$z = n,$$
$$z = 2m,$$
$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3} - a,$$
$$u = \mathrm{V} - y - z = \mathrm{V} - 3m - \frac{m'}{3} + a.$$

Si l'azote était en très-petite quantité, il faudrait ajouter à la première combustion une grande quantité d'oxygène dans le cas où l'oxyde de carbone serait dominant, et, à la seconde combustion, un grand excès d'hydrogène, afin d'avoir, après chacune de ces combustions, un résidu gazeux assez considérable pour que sa mesure se fasse avec précision dans l'appareil. Si l'une ou l'autre de ces combustions paraît faible, il faut introduire du gaz de la pile, faire passer l'étincelle, et s'assurer si le volume a changé par cette nouvelle explosion.

Mélange d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

§ 1295. Il peut se présenter plusieurs cas avec ce mélange, suivant que l'un ou l'autre gaz domine. Nous supposerons d'abord que l'oxygène y existe en quantité plus grande que celle qui est nécessaire pour brûler complétement l'hydrogène et l'oxyde de carbone; on fera immédiatement la combustion par l'étincelle, si le mélange combustible forme une proportion considérable du gaz inerte; s'il en était autrement, on ne ferait passer l'étincelle qu'après avoir ajouté du gaz de la pile. Soient m le volume disparu dans cette combustion, x le volume de l'hydrogène; enfin, conservons pour les autres gaz les mêmes notations que ci-dessus, nous aurons

$$\frac{3}{2}x+\frac{1}{2}z=m.$$

On absorbe l'acide carbonique par la potasse. Soit n le volume du gaz disparu; on aura

$$z=n,$$

On introduit alors un excès d'hydrogène, on fait détoner et l'on observe une nouvelle absorption m'; d'où

$$y=\frac{m'}{3}+\frac{z}{2}+\frac{x}{2},$$

enfin,

$$u=V-x-y-z.$$

D'où l'on déduit :

$$x=\frac{2m-n}{3},$$
$$y=\frac{m+m'+n}{3}$$
$$z=n,$$
$$u=V-\frac{3m+m'+3n}{3}.$$

On peut obtenir une vérification de la quantité u en faisant détoner, avec un excès d'hydrogène, le dernier résidu gazeux qui se compose seulement d'azote et d'oxygène. Enfin, on obtient une nouvelle vérification de l'analyse en faisant agir sur une nouvelle quantité du mélange gazeux la dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre qui absorbe à la fois l'oxygène et l'oxyde de carbone.

Si l'oxygène existe dans le mélange en quantité insuffisante pour brûler complétement l'hydrogène et l'oxyde de carbone, on en ajoute une certaine quantité a, et l'on regarde momentanément le nouveau mélange comme celui qu'il s'agit d'analyser; les équations du cas précédent s'y appliquent par conséquent, et il suffit, à la fin de l'analyse, de diminuer l'oxygène y de la quantité a qu'on avait ajoutée.

Enfin, si l'azote était en très-petite proportion, on opérerait de la même manière; il suffirait seulement, avant chaque combustion, d'ajouter un assez grand excès du gaz qui doit la produire, afin que le résidu gazeux

fût assez considérable pour être mesuré exactement et facilement dans l'appareil. On peut aussi, dans ce cas, ajouter au mélange primitif une certaine quantité d'air atmosphérique dont on tient compte dans le calcul final.

Mélange d'oxygène et d'hydrogène protocarboné.

§ 1296. Nous supposerons que l'oxygène est en quantité plus que suffisante pour brûler complétement l'hydrogène protocarboné ; si cela n'était pas, on ajouterait une quantité a d'oxygène, dont on tiendrait ensuite compte dans le calcul. On fera passer l'étincelle électrique. Soit m l'absorption produite : on détermine ensuite l'absorption n par la potasse.

1 volume d'hydrogène protocarboné consomme 2 volumes d'oxygène et donne 1 volume d'acide carbonique. Soit v le volume d'hydrogène protocarboné, on aura

$$2v=m,$$
$$v=n, \quad \text{d'où} \quad 2n=m.$$

Ces deux relations doivent donner la même valeur de v, si le gaz est de l'hydrogène protocarboné.

Mélange d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné.

§ 1297. On ajoutera à ce mélange un grand excès d'oxygène pour que, après la combustion et l'absorption de l'acide carbonique, il reste un volume qui puisse être mesuré exactement dans l'appareil. On fera passer l'étincelle électrique, et l'on notera une absorption m; puis on absorbera l'acide carbonique par la potasse. Désignons toujours l'hydrogène par x, l'hydrogène protocarboné par v, et par n l'acide carbonique formé ; nous aurons

$$\frac{3}{2}x+2v=m,$$
$$v=n,$$

d'où

$$x=\frac{2m-4n}{3},$$

et, comme vérification,

$$V=x+v.$$

On obtient une autre vérification en déterminant la quantité a d'oxygène consommée dans la combustion. On a alors :

$$\frac{x}{2}+2v=a;$$

on en déduit l'équation de condition

$$V+a=m+n,$$

qui existe d'ailleurs pour les hydrogènes carbonés, leurs mélanges avec l'hydrogène, pour les mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone, et, par suite, pour tous les mélanges de ces divers gaz.

Mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène protocarboné.

§ 1298. On fait détoner ce mélange avec un grand excès d'oxygène, afin de pouvoir mesurer exactement le dernier résidu gazeux; on observe une diminution de volume m, et, par la potasse, on constate qu'il s'est formé une quantité n d'acide carbonique. Soient toujours z et v les proportions d'oxyde de carbone et d'hydrogène; nous aurons

$$\frac{z}{2}+2v=m,$$
$$z+\ \ v=n,$$

d'où

$$z=\frac{4n-2m}{3},\quad v=\frac{2m-n}{3},$$

et, comme vérification,

$$V=z+v.$$

Si l'on détermine la quantité d'oxygène qui a disparu, on a

$$\frac{z}{2}+2v=a;$$

on en déduit encore

$$V+a=m+n.$$

On peut aussi ajouter au gaz une certaine quantité k d'air atmosphérique, puis ajouter un excès d'oxygène, en évitant de se trouver dans les circonstances où il peut se former des produits nitreux; mais la première méthode est préférable.

Mélange d'azote, d'oxygène et d'hydrogène protocarboné.

§ 1299. On ajoute au mélange une quantité b d'oxygène afin que ce gaz soit en excès; on fait détoner et l'on note la diminution de volume m; on détermine par la potasse le volume n de l'acide carbonique produit. On a alors, en conservant les mêmes notations,

$$2v=m,$$
$$v=n,$$
$$V=y+v+u.$$

On détermine ensuite, au moyen d'une combustion avec un excès d'hydrogène, la quantité y' d'oxygène qui se trouve dans le résidu. Si m' représente la diminution de volume qui a lieu par cette combustion, on a

$$y'=\frac{m'}{3}.$$

On a d'ailleurs, pour la quantité a d'oxygène consommée dans la première combustion,

$$2v=a,$$

par suite

$$y=a+y'-b=a+\frac{m'}{3}-b.$$

On déduit de là :

$$v = \frac{m}{2} = n,$$
$$y = a + \frac{m'}{3} - b,$$
$$u = V + b - a - \frac{m'}{3} - n.$$

Mélange d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné.

§ 1300. Ce mélange se présente fréquemment dans l'air qui a servi à la respiration ; l'azote est alors très-dominant, l'oxygène est en quantité beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire pour brûler complétement les gaz combustibles, mais le mélange n'est pas explosible. On ajoute du gaz de la pile, et l'on observe la diminution de volume m qui en résulte. On détermine ensuite la quantité n d'acide carbonique formé. Ces deux premières opérations donnent :

$$\frac{3x}{2} + 2v = m,$$
$$v = n,$$

d'où

$$x = \frac{2m - 4n}{3}.$$

La quantité y' d'oxygène consommée par cette combustion est

$$y' = \frac{x}{2} + 2v = \frac{m + 4n}{3}.$$

Après ces opérations, il reste un mélange de y'' d'oxygène et de u d'azote rapportés au volume primitif, que l'on analyse en procédant comme nous l'avons dit (§ 1287). La quantité totale y d'oxygène contenue dans le mélange est

$$y = y' + y''.$$

Pour plus de sûreté, on détermine directement, par les méthodes d'absorption, sur une autre portion du gaz primitif, la quantité totale y d'oxygène contenue dans le gaz. On obtient ainsi une vérification qui prouve que le mélange combustible est bien formé d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné.

Si l'oxygène contenu dans le mélange n'était pas suffisant pour brûler complétement l'hydrogène et l'hydrogène protocarboné, on y ajouterait une certaine quantité a d'oxygène dont on tiendrait compte à la fin de l'expérience, et l'on appliquerait à ce nouveau mélange le procédé que nous venons d'indiquer.

Mélange d'azote, d'oxygène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné.

§ 1301. Nous supposerons encore ici que l'oxygène est en quantité suffisante pour brûler complétement tous les gaz combustibles, car, s'il en était autrement, on ajouterait une quantité suffisante d'oxygène, et l'on considérerait le nouveau mélange comme le gaz primitif.

On fera détoner le mélange dans l'eudiomètre, soit seul, soit après addition de gaz de la pile; on notera l'absorption m, puis on déterminera la quantité n d'acide carbonique produit; on aura alors

[1] $$\frac{z}{2}+\frac{3x}{2}+2v=m,$$

[2] $$z+v=n,$$

[3] $$y'=\frac{z}{2}+\frac{x}{2}+2v.$$

Le gaz qui reste après ces opérations se compose seulement d'azote et d'oxygène, dont on détermine les quantités u et y'' que l'on peut regarder dès à présent comme fixées.

Enfin, sur une nouvelle quantité du mélange gazeux primitif, on détermine, par les méthodes d'absorption, la quantité totale y d'oxygène qui s'y trouve; on a alors

[4] $$y'=y-y''.$$

Les équations [1], [2], [3] suffisent alors pour calculer les trois quantités x, z et v qui restent seules inconnues; elles donnent

$$x=m-y',\quad v=y'-\frac{m+n}{3},\quad z=\frac{m+4n}{3}-y'.$$

Mélange d'oxygène et d'hydrogène bicarboné.

§ 1302. Si ce mélange ne contient pas d'oxygène en quantité suffisante, on en ajoutera de telle sorte, qu'après l'explosion et l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, il reste un résidu d'oxygène assez grand pour pouvoir être mesuré exactement. Il est d'ailleurs nécessaire qu'il se trouve dans le mélange une proportion considérable de gaz inerte; sans quoi le tube eudiométrique pourrait être brisé par la violence de l'explosion. Si la proportion d'hydrogène bicarboné est très-grande, il est préférable de mesurer d'abord dans l'appareil une certaine quantité d'air atmosphérique, d'y introduire ensuite le gaz à analyser, et, si cela est nécessaire, une certaine quantité d'oxygène, mais insuffisante pour brûler complétement le gaz combustible. Après avoir déterminé l'explosion, qui est beaucoup moins vive que si la combustion était complète, on introduit un excès d'oxygène que l'on mesure exactement, et l'on enflamme de nouveau le mélange pour achever la combustion : si cette dernière était faible, il serait prudent de faire passer de nouveau l'étincelle après avoir ajouté du gaz de la pile. Soient m le volume disparu dans ces combustions successives, et n le volume de l'acide carbonique que l'on absorbe par la potasse; 1 volume d'hydrogène bicarboné consommant 3 volumes d'oxygène et produisant 2 volumes d'acide carbonique, on a, en désignant par w le volume de l'hydrogène bicarboné,

$$2w=m,$$
$$2w=n,\quad \text{d'où}\quad m=n.$$

Dans la dernière manière d'opérer, on risque moins de faire éclater l'eu-

diomètre : on évite d'ailleurs facilement la formation des produits nitreux, car elle ne pourrait avoir lieu que dans la seconde combustion, et celle-ci dégage en général peu de chaleur.

Mélange d'hydrogène et d'hydrogène bicarboné.

§ 1303. Pour analyser ce mélange, lorsque l'hydrogène bicarboné y est en petite quantité, il suffit de le mêler à un grand excès d'oxygène, de faire détoner, et de déterminer le volume du gaz disparu par l'étincelle, et celui de l'acide carbonique que dissout la potasse. La seule précaution à prendre, c'est d'ajouter assez d'oxygène pour que le dernier résidu gazeux puisse être mesuré. On a alors

$$\frac{3x}{2}+2w=m, \quad \text{d'où} \quad w=\frac{n}{2},$$
$$2w=n, \qquad x=\frac{2}{3}(m-n).$$

Si l'hydrogène bicarboné était en très-forte proportion, il vaudrait mieux opérer la combustion en deux fois, et au milieu de l'air atmosphérique. Dans ce cas, on mesure d'abord une certaine quantité d'air atmosphérique, à laquelle on ajoute le gaz à analyser dont on détermine rigoureusement le volume, puis une quantité d'oxygène telle, qu'avec l'oxygène contenu dans l'air, il n'y ait pas assez de ce gaz pour opérer une combustion complète. On fait passer l'étincelle électrique, puis on ajoute un excès d'oxygène avec un peu de gaz de la pile, si on le juge utile, et on enflamme une seconde fois le mélange.

On obtient une vérification de l'analyse en déterminant la quantité d'oxygène qui reste, après ces combustions, dans l'eudiomètre. On connaît alors la quantité totale y d'oxygène consommé, et on doit avoir la relation

$$y=\frac{x}{2}+3w.$$

Cette vérification est utile dans tous les cas; elle est indispensable lorsqu'on n'est pas certain que le mélange gazeux se compose seulement d'hydrogène et d'hydrogène bicarboné.

Mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène bicarboné.

§ 1304. L'analyse se fera de la même manière que dans le cas précédent, et en prenant des précautions analogues. Les relations qui donnent les proportions des deux gaz sont

$$\frac{x}{2}+2w=m \quad \text{d'où} \quad x=2(n-m)$$
$$x+2w=n \qquad w=m-\frac{n}{2}.$$

Si a représente le volume de l'oxygène consommé, on a encore les relations suivantes :

$$x + w = V,$$
$$\frac{x}{2} + 3w = a, \quad \text{d'où} \quad V + a = m + n.$$

Mélange d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1305. L'analyse se fera comme dans les cas précédents. On aura les relations

$$2v + 2w = m \quad \text{d'où} \quad v = 2(n - m)$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2m - n}{2}.$$

auxquelles il faut ajouter les relations suivantes, d'où on déduit les vérifications

$$v + w = V,$$
$$2v + 3w = a,$$

qui donnent encore

$$V + a = m + n.$$

Mélange d'hydrogène, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1306. L'analyse se fait comme dans le cas précédent, mais il est nécessaire de déterminer le volume a de l'oxygène consommé dans les combustions; on a alors

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m \quad \text{d'où} \quad x = 2(m + 2n - 2a),$$
$$v + 2w = n \qquad v = 6a - 7n - 2m,$$
$$\frac{x}{2} + 2v + 3w = a \qquad w = m + 4n - 3a.$$

Il ne reste qu'une seule vérification donnée par la relation

$$V = x + v + w,$$

mais qui se réduit à l'équation de condition

$$V + a = m + n.$$

Mélange d'oxygène, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1307. L'analyse se fera comme dans les cas précédents; on aura

$$2v + 2w = m \quad \text{d'où} \quad v = m - n,$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2n - m}{2},$$
$$y + v + w = V \qquad y = V - \frac{m}{2}.$$

On obtiendrait une vérification en déterminant la portion a de l'oxygène ajouté qui a servi à la combustion; ce qui donnera la relation

$$2v + 3w = a + y,$$

mais celle-ci conduit à l'equation de condition

$$V + a = m + n.$$

Mélange d'azote, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1308. L'analyse se fera comme dans les cas précédents; on aura les relations

$$\begin{aligned} 2v + 2w &= m, \quad \text{d'où} \quad & v &= m - n, \\ v + 2w &= n, & w &= \frac{2n - m}{2}, \\ u + v + w &= V, & u &= V - \frac{m}{2}, \end{aligned}$$

avec une vérification donnée par la relation

$$2v + 3w = a,$$

qui se réduit encore à

$$V + a = m + n.$$

Mélange d'azote, d'oxygène, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1309. L'analyse se fera de la même manière, en ayant soin de déterminer, à la fin de l'expérience, la portion a de l'oxygène ajouté qui a disparu dans les combustions; les relations sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 2v + 2w &= m, \quad \text{d'où} \quad & v &= m - n, \\ v + 2w &= n, & w &= \frac{2n - m}{2}, \\ 2v + 3w - y &= a, & y &= \frac{1}{2}m + n - a, \\ y + u + v + w &= V, & u &= V + a - m - n. \end{aligned}$$

L'analyse eudiométrique ne fournit pas de vérification; mais on peut déterminer directement la quantité y par les méthodes d'absorption.

Mélange d'oxygène, d'hydrogène, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1310. L'analyse se fait encore comme dans les cas précédents, et on a les relations

[1] $$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m,$$

[2] $$v + 2w = n,$$

[3] $$\frac{x}{2} + 2v + 3w - y = a,$$

[4] $$x + y + v + w = V.$$

Ces quatre relations ne suffisent pas pour déterminer les quatre inconnues; il est facile de voir, en effet, que l'une d'entre elles est une consé-

quence des trois autres, à cause d'une relation particulière introduite par les données du problème. En effet, si l'on ajoute [3] et [4], on a

$$\frac{3x}{2}+3v+4w=V+a,$$

qui devient, à cause de [2],

$$\frac{3x}{2}+2v+2w=V+a-n.$$

On a donc, par suite de la composition chimique des gaz mélangés, l'équation de condition

$$V+a-n=m, \quad \text{ou} \quad V+a=m+n,$$

qui fait rentrer l'équation [1] dans les trois autres.

Pour résoudre la question, il faut déterminer directement la quantité y d'oxygène par les méthodes d'absorption; on a alors, pour déterminer les trois autres inconnues,

$$\begin{aligned} \frac{3x}{2}+2v+2w&=m, & \text{d'où} \quad x&=2(m+2n-2a-2y),\\ v+2w&=n, & v&=6a+6y-7n-2m,\\ \frac{x}{2}+2v+3w&=a+y, & w&=m+4n-3a-3y. \end{aligned}$$

Mélanges d'oxygène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1311. L'analyse se fait comme dans les cas précédents; on en déduit les relations

$$\begin{aligned} \frac{z}{2}+2v+2w&=m,\\ z+v+2w&=n,\\ \frac{z}{2}+2v+3w-y&=a,\\ z+y+v+w&=V. \end{aligned}$$

Ces quatre équations ne suffisent pas pour déterminer les inconnues parce qu'elles sont liées entre elles par la condition

$$V+a=m+n.$$

Il faut déterminer directement la quantité y d'oxygène par les méthodes d'absorption.

On a alors :

$$\begin{aligned} w&=a+y-m,\\ z&=\frac{2}{3}(2n+m-2a-2y),\\ v&=\frac{1}{3}(4m-n-2a-2y). \end{aligned}$$

Mélange d'oxygène, d'azote, d'oxyde de carbone, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1312. Les opérations analytiques ayant été conduites comme dans les cas précédents, l'oxygène $y=b$ ayant été déterminé directement par les méthodes d'absorption, enfin la quantité totale a' d'oxygène consommé dans les combustions ayant été fixée également, on a les relations

$$\begin{aligned} &\frac{z}{2}+2v+2w=m, && \text{d'où} \quad y=b, \\ &z+v+2w=n, && z=\frac{2}{3}(m+2n-2a'), \\ &\frac{z}{2}+2v+3w=a', && v=\frac{1}{3}(4m-n-2a'), \\ & && w=a'-m, \\ &z+y+u+v+w=\text{V}, && u=(\text{V}-b)+a'-(m+n). \end{aligned}$$

L'analyse eudiométrique ne fournit pas de vérification.

Mélange d'oxygène, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1313. L'analyse ayant été faite comme précédemment, l'oxygène $y=b$ ayant été dosé par les réactifs absorbants, enfin la quantité totale a' de l'oxygène consommé ayant été déterminée également, on a les relations

$$\begin{aligned} \frac{3x}{2}+\frac{z}{2}+2v+2w&=m, \\ z+v+2w&=n, \\ \frac{x}{2}+\frac{z}{2}+2v+3w&=a', \\ x+z+v+w&=\text{V}-b. \end{aligned}$$

Ces quatre équations ne suffisent pas pour déterminer les quatre inconnues x, z, v et w, parce que les constantes sont liées entre elles par la relation

$$m+n=(\text{V}-b)+a',$$

qui réduit ces équations à trois réellement distinctes. Il faut donc chercher expérimentalement une nouvelle relation entre les inconnues. On en obtiendrait une en déterminant exactement la pesanteur spécifique D du mélange. En désignant par d_x ; d_y, d_z, d_v, d_w, les densités respectives de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné et de l'hydrogène bicarboné, on a la relation

$$\text{D}=xd_x+yd_y+zd_z+vd_v+wd_w.$$

Cette nouvelle équation, ajoutée aux quatre premières, rend le problème *algébriquement* déterminé.

On peut aussi brûler une quantité déterminée du mélange gazeux par l'oxyde de cuivre et peser l'eau formée en employant la disposition d'appa-

reil que nous avons donnée (§ 1255). Soient p le poids de l'eau obtenue, W le volume du gaz que l'on a brûlé par l'oxyde de cuivre, t et H sa température et sa pression au moment où on l'a mesuré ; le poids du gaz brûlé est

$$W.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H}{760},$$

et le rapport du poids de l'eau formée au poids du gaz brûlé sera

$$\frac{p}{W.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H}{760}}.$$

Soient, d'un autre côté, U le volume constant auquel on a ramené le gaz dans l'analyse eudiométrique, θ la température également constante de l'eau du manchon, la force élastique du gaz primitif étant V, on a, pour le poids de ce gaz,

$$U.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367.\theta}\frac{V}{760}.$$

Si π désigne le poids de l'eau que ce gaz donnerait par sa combustion complète, on aurait, pour le rapport entre ce poids et celui du gaz,

$$\frac{\pi}{U.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367\theta}.\frac{V}{760}},$$

on a donc

$$\frac{p}{W.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H}{760}}=\frac{\pi}{U.0,001293.D.\frac{1}{1+0,00367.\theta}.\frac{V}{760}},$$

ou simplement

$$\frac{p}{W.\frac{1}{1+0,00367.t}.H}=\frac{\pi}{U.\frac{1}{1+0,00367.\theta}.V},$$

d'où

$$\pi=p.\frac{U}{W}.\frac{1+0.00367.t}{1+0,00367.\theta}.\frac{V}{H}.$$

Or le poids de cette eau est également exprimé par

$$U.0,001293.0,622.\frac{1}{1+0,00367.\theta}.\frac{\frac{3x}{2}+v+w}{760},$$

on a donc

$$\frac{3x}{2}+v+w=\frac{\pi.760(1+0,00367.\theta)}{U.0,001293.0,622}.$$

C'est la nouvelle relation que l'on peut introduire dans le calcul.

Mélange d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène protocarboné et d'hydrogène bicarboné.

§ 1314. C'est le mélange le plus compliqué que nous ayons à considérer. L'analyse eudiométrique s'en fera ainsi que nous l'avons dit pour les cas précédents : on déterminera directement la quantité $y=b$ d'oxygène par les moyens absorbants ; enfin, on fera la combustion d'une certaine quantité de gaz par l'oxyde de cuivre pour déterminer le poids de l'eau formée. On peut recueillir également et doser l'acide carbonique qui se forme dans cette combustion ; cela ne fournit pas une nouvelle relation, mais seulement une vérification de la quantité d'acide carbonique n trouvée dans l'analyse eudiométrique. Les relations dont on dispose maintenant sont les suivantes :

$$y=b,$$
$$\frac{3x}{2}+\frac{z}{2}+2v+2w=m,$$
$$z+v+2w=n,$$
$$\frac{x}{2}+\frac{z}{2}+2v+3w=a'$$
$$x+z+u+v+w=V-b,$$
$$\frac{3x}{2}+v+w=\frac{\pi.760(1+0.00367.\theta)}{U.0,001293.0,622}=A,$$

auxquelles on peut ajouter, si l'on a déterminé la densité D du mélange gazeux, la relation

$$xd_x+yd_y+zd_z+ud_u+vd_v+wd_w=D.$$

Le problème est ainsi *algébriquement* déterminé. Si chacune des déterminations numériques était faite avec une *précision mathématique*, les valeurs des inconnues déduites par le calcul seraient *rigoureuses*. Mais, quelque soin que l'on apporte dans les opérations, chacune de ces déterminations comporte une petite erreur. Or, il est facile de s'assurer qu'en faisant varier d'une très-petite quantité chacune des données expérimentales b, m, n, a', V, A et D, les valeurs des inconnues varient *souvent* de quantités beaucoup plus grandes ; et, en faisant certaines hypothèses, *convenablement choisies*, sur la composition du mélange gazeux, on reconnaît qu'en appliquant aux formules des données numériques très-peu différentes, la composition calculée du mélange gazeux varie souvent entre des limites très-étendues. Cette observation s'applique surtout à la relation qui donne la densité du mélange gazeux, parce que celui-ci se compose de gaz dont les densités individuelles ne sont, en général, que peu différentes. Aussi convient-il de n'employer cette relation qu'avec beaucoup de circonspection.

Mélange d'azote, de protoxyde d'azote et de deutoxyde d'azote.

§ 1315. Après avoir mesuré exactement le mélange gazeux, on le fait passer dans le laboratoire où l'on a placé préalablement quelques gouttes de dissolution de potasse et une quantité d'oxygène plus que suffisante pour

transformer le deutoxyde d'azote en acide azotique. L'absorption du deutoxyde se fait immédiatement. On introduit alors dans le laboratoire quelques gouttes de pyrogallate de potasse qui absorbent l'excès d'oxygène. Une nouvelle mesure du gaz donne la quantité de deutoxyde d'azote qui se trouvait dans le mélange gazeux primitif. On ajoute ensuite au gaz un excès d'hydrogène que l'on mesure exactement, puis une certaine quantité de gaz de la pile pour rendre la combustion complète. Après la détonation on mesure le gaz. Soient ξ le protoxyde d'azote et a la diminution de volume que subit le mélange d'azote, de protoxyde d'azote et d'hydrogène. Le protoxyde d'azote renferme $\frac{\xi}{2}$ d'oxygène qui brûle ξ d'hydrogène, sans que le volume du protoxyde change; on a donc

$$\xi=a.$$

---

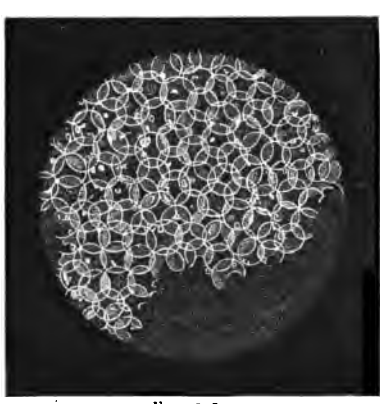
§ 1316. Nous avons supposé, dans ce qui précède, que l'on connaissait la nature des gaz élémentaires qui composent le mélange; la question devient beaucoup plus difficile quand on ne possède pas cette connaissance. Le plus souvent, ce n'est que par l'analyse elle-même que l'on peut y parvenir; il faut alors y apporter le plus grand soin, la répéter plusieurs fois, et s'assurer si les équations de condition qui existent souvent entre les données expérimentales, et que nous avons rapportées dans chaque cas, sont satisfaites. Si les données expérimentales étaient mathématiquement exactes, on pourrait leur appliquer immédiatement les formules qui conviennent au mélange le plus complexe; le calcul donnerait des valeurs nulles pour les gaz qui n'existent pas dans le mélange. Mais, comme ces données comportent de petites erreurs, on trouvera ordinairement de petites valeurs pour ces gaz qui n'existent pas. L'expérimentateur devra alors discuter avec beaucoup de soin ces petites valeurs, et surtout les équations de condition qui existent souvent entre les données numériques, afin de reconnaître si ces équations ne seraient pas rigoureusement satisfaites par les données expérimentales, en altérant celles-ci de quantités égales aux limites des erreurs que chacune d'elles comporte. C'est aussi le cas de ne négliger aucun des moyens d'analyse par absorption que nous avons indiqués (§ 1285), en discutant toutefois les erreurs que chacun d'eux a pu produire sur le résidu gazeux, par l'action dissolvante que les réactifs exercent sur les gaz qui composent ce résidu. Enfin, si l'on a de grandes quantités de gaz à sa disposition, on peut, en le soumettant à des réactions chimiques convenablement choisies, obtenir quelque lumière sur la nature des gaz composants.

PRINCIPES IMMÉDIATS CONSTITUTIFS DES VÉGÉTAUX.

§ 1317. L'examen microscopique des diverses parties qui constituent les végétaux fait reconnaître qu'elles se composent, toutes, d'un tissu cellulaire, de forme variable suivant la partie du végétal que l'on considère. Les cavités de ce tissu sont remplies de matières très-diverses; tantôt comme dans le bois, les parois des cellules sont recouvertes d'une substance dure et cassante appelée *ligneux* ou *matière incrustante*, qui en remplit souvent les vides presque complétement; tantôt, comme dans les graines de céréales, dans les pommes de terre et les autres racines tuberculeuses, les cellules contiennent une foule de petits globules ovoïdes, de grosseur variable, qui constituent la *fécule* ou l'*amidon;* tantôt, enfin, comme dans les jeunes organes des plantes, les cellules ne contiennent qu'un liquide plus ou moins visqueux, renfermant en dissolution des sels minéraux et des substances organiques variées, dont les principales sont : les gommes, les matières gélatineuses, et certaines substances azotées désignées sous le nom collectif de *matières albumineuses*. Souvent, on trouve dans les cellules des matières grasses ou huileuses, quelquefois très-abondantes, comme dans les graines oléagineuses.

Nous commencerons par étudier ces diverses substances, qui se trouvent dans tous les végétaux et sont essentielles à leur existence.

Tissu cellulaire ou cellulose, $C^{12}H^{10}O^{10}$.


Fig. 649.

§ 1318. Le tissu cellulaire se montre surtout à découvert dans les jeunes organes des végétaux. La cellule se forme au milieu des liquides qui parcourent la plante, et se développe successivement en s'accolant aux cellules précédemment produites. Les formes originelles de ces cellules se modifient par suite de cet accollement. Quelquefois, elles sont arrondies et présentent une certaine régularité générale comme dans la moelle de sureau (fig. 649) et dans la

pomme de terre; elles constituent alors le *tissu cellulaire proprement dit*. D'autres fois, les cellules forment des boyaux allongés communiquant par leurs extrémités rétrécies, comme on le voit dans la figure 650 qui représente la coupe longitudinale d'une asperge, dont la figure 651 représente la section transversale, et dans les figures 652 et 653 qui

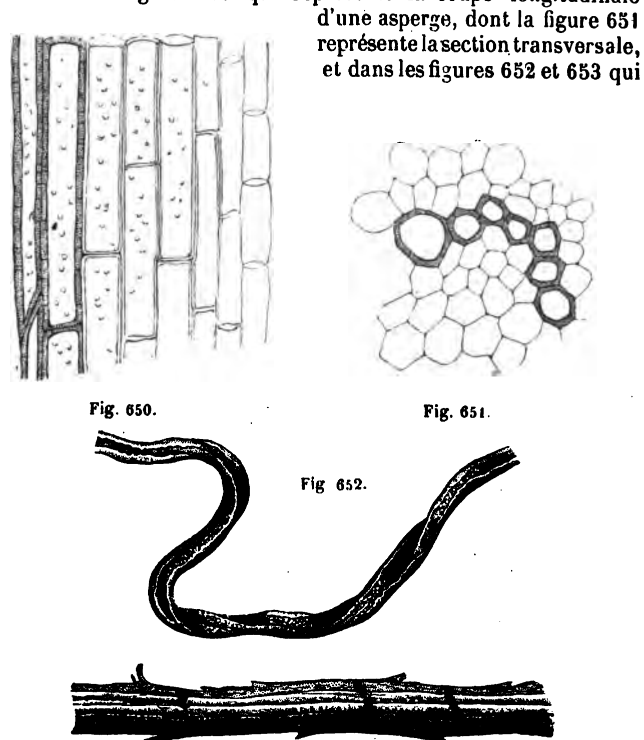


Fig. 650. Fig. 651.

Fig 652.

Fig. 653.

montrent (fig. 653) une fibre de lin ou de chanvre, et (fig. 652) une fibre de coton ; le tissu prend alors le nom de *tissu vasculaire*. A mesure que les parties végétales vieillissent sur la plante vivante, les faisceaux vasculaires se remplissent de matière ligneuse incrustante dont l'épaisseur s'accroît successivement; et ne laisse plus que des conduits très-étroits pour la circulation de la séve Cet ensemble constitue le *bois*.

Parmi toutes les matières qui constituent les plantes, le tissu cellulaire se distingue par la grande résistance qu'il oppose aux agents chimiques, résistance qui permet de l'en séparer à un état de pureté assez parfait pour qu'on puisse étudier ses propriétés chimiques et déterminer sa composition élémentaire. On a reconnu ainsi qu'il est identique, *sous ce rapport*, non-seulement dans toutes les parties d'une même plante, mais encore dans tous les végétaux. Les chimistes ont donné le nom de *cellulose* à cette matière constante qu'ils regardent comme formant le tissu cellulaire de toutes les plantes.

La cellulose est presque pure dans le coton, formé par les poils des graines du cotonnier, dans le chanvre et dans le lin, c'est-à-dire dans les fibres textiles que l'on extrait des végétaux qui portent ce nom. A plus forte raison, la cellulose se trouve-t-elle dans le papier et dans le vieux linge, qui sont fabriqués avec ces matières et qui, dans leur préparation et dans leur usage, ont été soumis à diverses réactions chimiques, lesquelles ont opéré successivement la destruction complète des matières étrangères, plus altérables, mêlées au tissu cellulaire proprement dit.

On extrait la cellulose des diverses parties des plantes en soumettant celles-ci à des réactions chimiques successives qui détruisent les matières incrustantes plus altérables; la préparation en est d'autant plus longue et plus difficile que la proportion de matière incrustante est plus considérable. On fait digérer, à chaud, la matière aussi désagrégée que possible avec des dissolutions étendues de potasse ou de soude caustique; puis, après avoir bien lavé le résidu, on le traite par de l'acide chlorhydrique faible, et on le lave avec de l'eau. En répétant un certain nombre de fois ces traitements successifs, on parvient à enlever complétement la matière incrustante. On arrive plus promptement à ce résultat en soumettant la matière à des réactifs oxydants plus énergiques, tels qu'une dissolution faible de chlore ou d'hypochlorite de chaux, et faisant suivre chacun de ces traitements par l'action d'une dissolution alcaline, et par celle de l'acide chlorhydrique étendu. Ces divers réactifs attaquent cependant le tissu cellulaire lui-même, mais moins activement que la matière incrustante; de sorte que si l'on opère avec le soin convenable, et si l'on n'emploie que des réactifs affaiblis par l'eau, la plus grande partie de la cellulose échappe à la destruction. On la lave ensuite successivement avec de l'alcool et de l'éther, pour dissoudre la matière grasse.

La cellulose pure est blanche, diaphane; elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther et dans les huiles fixes ou volatiles. Les dissolutions acides étendues exercent peu d'action sur elle,

même à la température de l'ébullition; il en est de même des solutions alcalines lorsqu'elles sont suffisamment affaiblies par l'eau. La résistance que la cellulose oppose à ces réactifs varie, d'ailleurs, avec sa cohésion ; la cellulose récemment formée s'altère beaucoup plus facilement que celle de formation ancienne. Les acides sulfurique et phosphorique concentrés attaquent la cellulose et lui font subir des métamorphoses remarquables ; ils la transforment d'abord en une matière soluble appelée *dextrine*, puis en une substance sucrée, la *glucose* L'acide azotique fumant se combine, à froid, avec la cellulose et la transforme en une substance insoluble, éminemment combustible et explosible, sur laquelle nous reviendrons bientôt. A la température de l'ébullition, l'acide azotique la dissout, et il se forme de l'acide oxalique. L'acide acétique, même concentré, n'altère pas la cellulose.

La cellulose, agrégée comme elle existe dans le tissu cellulaire intact des plantes, ne se colore pas par une dissolution aqueuse d'iode; mais, quand elle a subi un commencement de désagrégation par l'acide sulfurique, elle prend une couleur d'un beau bleu. Cette réaction est fréquemment utilisée dans l'étude des végétaux sous le microscope, parce qu'elle permet de distinguer le tissu cellulaire de certaines membranes azotées qui ne présentent pas cette propriété.

Une dissolution de chlore ou d'un hypochlorite finit, à la longue, par brûler complétement la cellulose; il se forme de l'eau et de l'acide carbonique. Cette combustion est rapide dans une dissolution concentrée et chaude d'hypochlorite.

La composition élémentaire de la cellulose est la suivante :

Carbone...........	44,44
Hydrogène.........	6,18
Oxygène..........	49,38
	100,00.

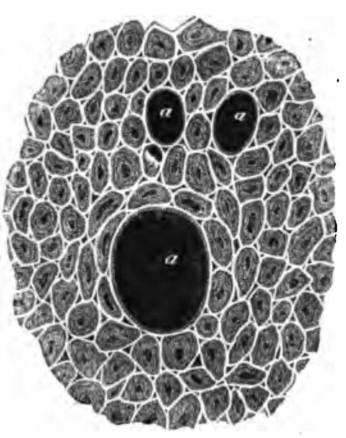
On lui donne généralement la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais, comme on n'a aucun moyen de déterminer son équivalent chimique, il est possible que la formule qui représente sa constitution moléculaire soit un multiple de celle-ci. Il est à remarquer que l'hydrogène et l'oxygène s'y trouvent dans les proportions qui constituent l'eau.

Ligneux.

§ 1319. Nous avons vu que les parois des cellules se couvrent successivement d'une matière incrustante, qui se forme aux dépens des substances organiques dissoutes dans la séve. Cette constitution

de la matière ligneuse se reconnaît très-bien dans la figure 654 qui représente une coupe transversale d'un morceau de chêne vu au microscope. Les espaces noirs sont les canaux qui restent encore dans les cellules; quelques-uns de ces canaux, tels que *a*, présentent plus de largeur et servent principalement à la circulation de la séve. Comme le bois se développe par couches concentriques annuelles, faciles à compter dans les arbres de nos contrées, les couches centrales sont plus vieilles que les couches extérieures; leurs cellules sont aussi beaucoup plus incrustées de matière ligneuse que celles de ces dernières. Les couches centrales d'un tronc d'arbre, le *cœur*, sont donc plus dures et plus résistantes que les couches extérieures, celles qui forment l'*aubier;* elles sont aussi moins altérables, parce qu'elles renferment moins de séve et de matières albumineuses, causes principales des altérations du bois.

Fig. 654.



Quelquefois, la matière ligneuse se dépose à l'état de pureté dans les cellules, mais, le plus souvent, il se précipite en même temps des matières résineuses qui colorent le bois et augmentent sa combustibilité; il s'y forme également des pellicules de matière azotée.

On ne connaît aucun moyen d'isoler la matière ligneuse à l'état de pureté, et l'on n'a pas pu décider jusqu'ici avec certitude si cette substance était toujours identique sous le rapport de la composition chimique. On reconnaît des différences sensibles dans les réactions chimiques de la matière ligneuse des diverses parties des végétaux; mais il est possible que ces différences ne soient produites que par une agrégation plus ou moins grande de la matière. De la sciure de bois sur laquelle on fait agir successivement l'eau, l'alcool et l'éther, présente un mélange de cellulose, de ligneux, d'une petite quantité de matière azotée et de plusieurs sels minéraux insolubles. Si on la soumet à l'analyse, on y trouve plus de carbone et d'hydrogène que

dans la cellulose pure; ainsi, le ligneux renferme plus de carbone que la cellulose, et l'hydrogène s'y trouve en quantité plus grande que celle qui formerait de l'eau avec l'oxygène. Les tableaux suivants présentent la composition élémentaire de plusieurs espèces de bois préalablement desséchées par une exposition dans le vide à la température de 140°.

Bois du tronc de l'arbre.

	Hêtre.	Chêne.	Bouleau.	Tremble.	Saule.
Carbone....	49,46	49,58	50,29	49,26	49,93
Hydrogène..	5,96	5,78	6,23	6,18	6,07
Oxygène....	42,36	41,38	41,02	41,74	39,38
Azote.......	1,22	1,23	1,43	0,96	0,95
Cendres.....	1,00	2,03	1,03	1,86	3,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bois de branchage.

	Hêtre.	Chêne.	Bouleau.	Tremble.	Saule.
Carbone....	50,37	50,08	51,29	49,59	51,39
Hydrogène..	6,21	6,14	6,17	6,20	6,18
Oxygène....	41,14	41,38	40,41	40,23	36,45
Azote.......	0,78	0,95	0,87	1,00	1,41
Cendres.....	1,50	1,45	1,26	2,98	4,57
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

§ 1320. Le bois, soumis à l'influence simultanée de l'humidité et de l'air, se décompose à la longue; il s'y détermine une espèce de fermentation sous l'influence des matières albumineuses azotées; de l'acide carbonique se dégage, et le bois finit par se transformer en une matière brune ou noire, appelée *humus* ou *terreau*. Cette altération est d'autant plus rapide que le bois est de formation plus récente, parce que ses canaux, moins incrustés de matière ligneuse, contiennent des proportions plus considérables de séve et, par suite, de substance albumineuse azotée, cause principale de l'altération. Cette substance, en s'altérant, donne naissance à de véritables ferments, et elle sert de nourriture à divers insectes qui viennent se loger dans le bois, et finissent par le désagréger complétement. Si telle est la cause de la pourriture des bois, on conçoit qu'on l'éviterait efficacement, si, par certains agents chimiques, on prévenait l'altération de la matière azotée, et si on la rendait impropre à la nourriture des animaux. Toutes les substances toxiques qui empê-

chent la putréfaction des matières animales, produisent cet effet, mais la difficulté consiste à les faire pénétrer dans tous les vaisseaux et cellules du bois. On s'est beaucoup occupé de ce problème depuis quelques années, et l'on a inventé plusieurs procédés qui ont pu être appliqués, économiquement, en grand.

On fait pénétrer le liquide renfermant la matière antiseptique, jusque dans les plus petits vaisseaux du bois, en plongeant une des bases d'un tronc d'arbre de 2 à 4 mètres de long dans un vase renfermant la dissolution, tandis qu'on adapte la seconde base de la pièce de bois dans un vase de fonte, où l'on produit le vide par la combustion d'une étoupe imprégnée d'alcool. En répétant cette opération 2 ou 3 fois, on force le liquide, sous la pression atmosphérique, à traverser tout le tronc de l'arbre.

On peut encore profiter de l'aspiration vitale pour faire pénétrer le liquide préservateur dans les arbres debout, ou récemment abattus. Lorsque l'arbre est sur pied, il suffit de faire à la base deux incisions laissant entre elles un intervalle de quelques centimètres, et de disposer à l'entour une bande de toile imperméable, recevant d'un tonneau le liquide qui doit être aspiré par l'arbre. L'aubier, dont les canaux sont très-ouverts, est promptement injecté de liquide; mais celui-ci pénètre difficilement dans le cœur, et dans les parties fortement incrustées de ligneux. Lorsque le liquide est coloré, cette imprégnation irrégulière se manifeste par des différences de teintes et par des veines, qui donnent souvent aux planches un aspect que le poli rend très-agréable.

Enfin, on emploie aussi, avec succès, un procédé dit *par déplacement* qui consiste à placer dans une position horizontale l'arbre récemment abattu, à entourer le tronc, près de son extrémité large, d'un sac imperméable, maintenu par une ligature sur un bourrelet de glaise, et à faire arriver dans ce sac le liquide préservateur à l'aide d'un tube partant d'un tonneau placé à proximité. Le liquide déplace la séve et prend sa place. Par ce procédé, l'injection des bois tendres, tels que les pins et les sapins, se fait rapidement et d'une manière uniforme; mais il n'en est pas de même pour les bois durs; l'aubier s'injecte promptement, mais le liquide pénètre très-difficilement et irrégulièrement dans le cœur de l'arbre. On a beaucoup perfectionné ce procédé, pour les traverses des chemins de fer, en opérant de la manière suivante: on prend une pièce de bois ayant deux fois la longueur de ces traverses, on donne au milieu un trait de scie qui pénètre jusqu'à 3 ou 4 centimètres du côté opposé; on ouvre la fente avec une cale, et on garnit les deux côtés verticaux de la fente avec une

corde goudronnée qui, se trouvant fortement comprimée lorsqu'on ôte la cale, ferme ces côtés hermétiquement et produit ainsi un petit réservoir étroit au milieu de la pièce de bois. On fait arriver dans la fente, au moyen d'un tuyau, le liquide préservateur qui doit la maintenir constamment remplie. Le liquide s'insinue dans les fibres, et finit par les pénétrer complétement.

On peut employer un grand nombre de substances chimiques comme matières préservatrices; on emploie souvent le *pyrolignite de fer* ou acétate de protoxyde de fer impur, à cause de son bas prix. Cette substance s'obtient au moyen du liquide acide produit par la distillation du bois en vase clos; il contient, outre l'acétate de fer, de la créosote et du goudron qui assurent tous deux la conservation du bois. Le sulfate de cuivre agit plus efficacement, mais il est d'un prix plus élevé.

On se contente souvent de couvrir les pièces de bois de goudron ou d'une matière, nommée *glu marine*, que l'on obtient en fondant ensemble 1 partie de gomme laque et 2 parties d'essence de goudron de houille.

Matières azotées des plantes, ou substances albuminoïdes.

§ 1321. Les matières azotées des plantes, désignées souvent sous le nom collectif de *substances albuminoïdes*, jouent un rôle important dans la physiologie végétale, mais elles n'ont encore été étudiées jusqu'ici que d'une manière incomplète; nous en rapporterons ce que l'on sait de plus certain.

Toutes ces matières sont solides, mais les unes sont solubles dans l'eau, comme l'albumine, le caséum végétal et la légumine; les autres y sont insolubles comme le gluten. Elles se décomposent par la chaleur en répandant une odeur de plume brûlée, et donnent naissance à des gaz et à des produits empyreumatiques; il reste, à la fin, un charbon spongieux, noir et brillant, dont l'isolement a été précédé par la fusion et le boursouflement de la matière primitive. Ces substances se conservent indéfiniment après avoir été parfaitement desséchées; à l'état humide, elles se conservent pendant longtemps si on les préserve du contact de l'air; mais, sous l'influence simultanée de l'air et de l'eau, elles se décomposent promptement, se pourrissent, et il s'y développe une foule d'animalcules microscopiques.

Toutes les substances albuminoïdes se dissolvent dans la potasse et dans la soude caustiques; si, ensuite, on verse un acide dans la liqueur, il s'en sépare une matière azotée, sous forme de flocons grisâtres, qui se contracte par la dessiccation en une masse dure et cassante. Il se dégage en même temps une odeur prononcée

obtenue par l'évaporation, à une basse température, d'un liquide albumineux, se dissout, au contraire, dans l'eau froide, en donnant une liqueur filante. L'albumine liquide présente, en général, une réaction alcaline; elle dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux; le sérum du sang et tous les liquides albumineux présentent la même propriété*.

* Un grand nombre de substances extraites du règne organique présentent une particularité physique attachée à leur constitution moléculaire, et qui paraît être un effet spécial de l'organisation, car on ne l'a jusqu'ici observée dans aucune matière inorganique, et l'on n'a pas réussi à la faire naître dans des substances qui en étaient dépourvues, ni à préparer, par les procédés du laboratoire, des corps doués de cette propriété en n'employant que des matières qui en étaient privées. Elle consiste dans la faculté que leurs molécules possèdent d'imprimer à la lumière polarisée des modifications qui sont analogues, en beaucoup de points, à celles qu'on lui voit éprouver quand elle traverse des corps cristallisés non symétriques. Cette faculté a été appelée le *pouvoir rotatoire*, d'après le caractère observable des effets qu'elle produit. Je vais expliquer dans cette note comment elle se manifeste, et comment on en mesure les principales particularités. L'idée que je vais en donner suffira pour que je puisse l'attacher, dès à présent, comme caractère spécifique, aux substances qui la possèdent, à mesure que je les décrirai. Plus tard, j'exposerai, en détail, une de ses applications pratiques, et je ferai voir comment on peut s'en servir pour déterminer exactement, dans une dissolution, la proportion de matière exerçant le pouvoir rotatoire qui s'y trouve. Mais, pour que ces phénomènes puissent être compris, même par les personnes qui n'ont point fait de l'optique une étude spéciale, il est nécessaire que je rappelle les principales lois de cette science sur lesquelles se fonde la théorie de ces phénomènes.

Lorsqu'un rayon de lumière simple, émané directement d'une source lumineuse, tombe, sous un angle i, sur la surface d'un milieu transparent, une portion plus ou moins considérable de ce rayon se réfléchit; et, si le milieu est absolument transparent et sa surface parfaitement polie, la portion de lumière qui n'est pas réfléchie traverse le milieu. On donne le nom de *plan d'incidence* au plan qui renferme le rayon incident et la normale à la surface réfléchissante dans le point d'incidence. Le rayon réfléchi reste dans le plan d'incidence, et sa direction fait avec la normale un angle i, égal à celui que le rayon incident fait avec la même normale Les lois auxquelles obéit le rayon transmis, dans le cas où le milieu traversé est homogène dans toutes les directions, sont les suivantes : le rayon transmis est unique; il reste dans le plan d'incidence et il fait avec la normale un angle r, tel qu'on a toujours, entre les angles d'incidence i et de réfraction r, la relation $\frac{\sin i}{\sin r} = m$; m étant une quantité constante pour le même milieu et qu'on a appelée *indice de réfraction* du milieu.

Les mêmes lois s'appliquent au cas où le rayon de lumière, au lieu de tomber du vide sur le milieu, y arrive après avoir traversé un premier milieu, également homogène; la quantité constante m est alors l'*indice de réfraction relatif* des deux milieux, et égale au rapport des indices de réfraction de ces milieux relativement au vide.

La lumière du soleil est composée d'une infinité de rayons diversement colorés, dont chacun a un indice de réfraction propre; si donc l'on fait passer un faisceau de lumière solaire à travers un prisme transparent, ces rayons se séparent et donnent une image colorée, le *spectre solaire*, allongée dans le sens de la réfraction; les rayons qui ont le plus grand indice de réfraction s'éloignent le plus de la direction du rayon incident. La lumière des corps en combustion donne un

Un grand nombre de réactifs chimiques coagulent l'albumine à froid ; l'alcool la fait passer immédiatement à l'état insoluble ; l'éther produit le même effet, quoique plus lentement.

On extrait l'albumine de la farine en broyant celle-ci avec 10 fois son poids d'eau froide, et laissant digérer pendant plusieurs heures ; on décante l'eau et on la fait digérer avec une nouvelle quantité de farine ; après avoir répété cette opération 3 ou 4 fois, on obtient un

spectre analogue, qui diffère du spectre solaire par les rapports d'intensité de ses diverses parties colorées.

La portion de lumière qui se réfléchit à la surface de séparation de deux milieux varie avec l'angle d'incidence ; elle est la plus petite lorsque cet angle est nul, c'est-à-dire lorsque le rayon incident est normal à la surface ; elle augmente avec la valeur de cet angle, et elle est égale à la lumière incidente, lorsque l'angle d'incidence égale 90° ; la lumière est alors totalement réfléchie. Cependant, lorsque le rayon passe d'un premier milieu dans un second dont l'indice de réfraction est plus faible, auquel cas la valeur de m est plus petite que 1, la réflexion totale du rayon incident commence avant l'incidence rasante ; elle a lieu sous toutes les incidences pour lesquelles la relation $\frac{\sin i}{\sin r} = m$ donne des valeurs de sin r plus grande que 1. Ainsi la réflexion totale commence alors sous l'angle I, pour lequel on a sin I $= m$; c'est l'*angle de la réflexion totale*.

En se réfléchissant à la surface de séparation de deux milieux, la lumière subit des modifications notables dans sa nature : on le démontre facilement au moyen de l'appareil (fig. 655). *ab* et *cd* sont deux glaces transparentes polies, que l'on peut faire tourner autour des axes horizontaux o,o', perpendiculaires au plan de la figure. Ces axes sont maintenus par des cadres *om*, *o'm'*, montés sur des tambours *ef*, *e'f'* qui tournent autour du cylindre creux *gh*, lequel peut, lui-même, prendre toutes les inclinaisons autour de l'axe horizontal *p*. On reçoit un faisceau étroit

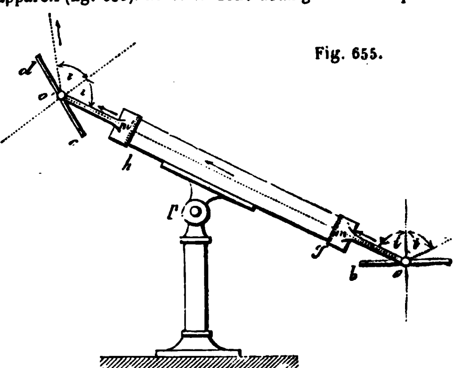


Fig. 655.

de rayons sur la première glace *ab* sous une incidence *i*, et l'on dispose tout l'appareil de façon que le rayon réfléchi suive la direction de l'axe du cylindre *gh*. Ce rayon réfléchi est reçu sur la seconde glace *cd* sous le même angle d'incidence *i*. En faisant tourner le tambour *e'f'* autour du cylindre *gh*, on peut faire faire au second plan de réflexion tous les angles possibles avec le plan de la réflexion sur la première glace, sans faire changer l'angle d'incidence *i*. Or, si la lumière réfléchie par la première glace était encore de la lumière naturelle, elle se réfléchirait toujours en même

liquide qui renferme une certaine quantité d'albumine, et l'on peut séparer celle-ci par l'évaporation à une basse température.

proportion sur la seconde, quel que soit l'azimut du plan de cette seconde réflexion par rapport à celui de la première. Mais il n'en est pas ainsi, l'intensité de la lumière réfléchie par la seconde glace diminue à mesure que l'azimut du second plan de réflexion augmente; elle est un minimum quand cet azimut est de 90°; ses variations sont d'ailleurs symétriques autour des azimuts 0 et 90°. En faisant varier l'angle commun d'incidence i, on reconnaît que les variations d'intensité de la lumière réfléchie sur la seconde glace dans les divers azimuts, sont d'autant plus grandes que l'on s'approche davantage de la valeur de i donnée par la formule $\tan i = m$, m étant l'indice de réfraction du verre.

La lumière qui jouit de cette propriété est dite *polarisée*, et l'angle sous lequel elle doit se réfléchir sur un milieu transparent pour l'acquérir est appelé *angle de polarisation;* on voit que cet angle dépend de l'indice de réfraction de la substance qui compose le miroir. La lumière polarisée diffère donc de la lumière naturelle en ce que, tandis que celle-ci se réfléchit toujours en même proportion sur une glace inclinée de l'angle i sur le rayon incident, pour tous les azimuts du plan de réflexion, la lumière polarisée se réfléchit en proportions variables suivant l'azimut du plan de polarisation; et, si l'angle i satisfait à la relation $\tan i = m$, il y a une position du plan de réflexion, pour laquelle le rayon réfléchi est nul. On donne le nom de *plan de polarisation* au plan perpendiculaire à cette direction spéciale du plan de réflexion.

Lorsqu'un rayon de lumière tombe sur une glace sous l'angle de polarisation, la portion qui en est réfléchie est polarisée dans le plan d'incidence; si l'on examine les propriétés du rayon réfracté, à l'aide d'une seconde glace qui le reçoit sous l'angle de polarisation, on reconnaît que ce rayon transmis présente les propriétés d'un rayon partiellement polarisé, ou d'un mélange de lumière ordinaire et de lumière polarisée; mais le plan de polarisation de la portion polarisée est perpendiculaire au plan de polarisation de la portion réfléchie. On peut donc admettre que lorsqu'un rayon de lumière naturelle tombe sur une glace sous l'angle de polarisation, une portion de la lumière traverse la glace sans modification, mais que l'autre portion se divise en 2 faisceaux polarisés dans des plans perpendiculaires entre eux : le premier faisceau, polarisé suivant le plan d'incidence, se réfléchit; le second, polarisé perpendiculairement à ce plan, se réfracte. On reconnaît de plus que ces deux faisceaux polarisés rectangulairement sont égaux entre eux, et que leur réunion produit de la lumière naturelle; on peut donc regarder la lumière naturelle comme formée par la réunion de deux faisceaux égaux, polarisés à angle droit.

Lorsque le faisceau de lumière qui a traversé une première glace sous l'angle de polarisation, en traverse une seconde sous le même angle, une portion de la lumière naturelle se divise en 2 faisceaux polarisés rectangulairement; le faisceau polarisé dans le plan de réflexion se réfléchit, et le faisceau polarisé perpendiculairement à ce plan se réfracte, et vient se joindre à la portion polarisée par la première réfraction. Après son passage à travers la seconde glace, le faisceau renferme donc une portion de lumière polarisée beaucoup plus grande qu'à sa sortie de la première. La transmission à travers une troisième glace augmente encore la portion polarisée; de sorte qu'après le passage à travers un nombre suffisant de glaces, sous l'angle de polarisation, le faisceau de lumière naturelle s'est entièrement séparé en lumière polarisée dans le plan d'incidence qui se réfléchit, et en lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence qui traverse les glaces.

Les milieux cristallisés qui n'appartiennent pas au système régulier, opèrent immédiatement cette séparation de la lumière naturelle en ses deux faisceaux pola-

Pour extraire l'albumine des pommes de terre, on coupe ces tubercules, en tranches minces, que l'on fait digérer dans de l'eau con-

risés rectangulairement. Un faisceau de lumière naturelle qui tombe sur un rhomboïde de spath d'Islande, se divise dans le cristal en deux faisceaux, d'intensité égale, polarisés rectangulairement, et qui se séparent parce qu'ils suivent des lois de réfraction différentes. L'un de ces faisceaux est polarisé suivant le plan de la section principale du rhomboèdre; le plan de polarisation du second est perpendiculaire au plan de la section principale. Le premier suit les lois ordinaires de la réfraction de la lumière dans les milieux homogènes, il reste dans le plan d'incidence, et la loi $\frac{\sin i}{\sin r} = m$ est satisfaite pour toutes les incidences; on lui donne, à cause de cela, le nom de *rayon ordinaire*.

Le second rayon suit des lois très-différentes : il ne reste dans le plan d'incidence, que lorsque ce plan coïncide, ou est perpendiculaire au plan de la section principale, et ce n'est que dans ce cas qu'il satisfait à une loi $\frac{\sin i'}{\sin r'} = m'$ semblable à celle que suit le rayon ordinaire. Dans toutes les autres directions du rayon incident, la loi du second rayon réfracté est plus complexe. On a donné à ce raon le nom de *rayon extraordinaire*.

Ces deux rayons ne se séparent assez pour former deux images isolées, que lorsque le rhombe de spath a une grande épaisseur. Mais on peut obtenir une grande séparation en remplaçant le rhombe de spath par un prisme taillé dans ce minéral, de manière que les arêtes de ce prisme soient perpendiculaires à la section principale du rhomboèdre. Lorsque l'angle réfringent du prisme est seulement de 5 à 10°, les deux faisceaux se séparent d'une manière suffisante, mais les images sont colorées si la lumière incidente n'est pas simple. On évite cette coloration en accolant au prisme de spath un prisme de verre, d'un angle convenable, dont la réfraction, agissant en sens contraire de celle du prisme de spath, détruit presque complétement la dispersion des couleurs. Cet appareil, qui est fréquemment employé pour l'étude de la lumière polarisée, porte le nom de *prisme biréfringent achromatisé* : il permet d'examiner, avec facilité, les propriétés de la lumière polarisée par réflexion sur une glace; lorsqu'on l'emploie pour cet usage, on lui donne souvent le nom de *prisme analyseur*. Si la lumière est complétement polarisée dans le plan de réflexion, il est clair que lorsque le plan de la section principale du prisme biréfringent coïncidera avec le plan de réflexion, toute la lumière traversera le prisme à l'état de rayon ordinaire, et le faisceau extraordinaire sera éteint. Quand, au contraire, le plan de la section principale sera perpendicnlaire au plan de polarisation du rayon, la lumière passera tout entière dans le rayon extraordinaire, et le faisceau ordinaire sera nul. Pour tous les azimuts intermédiaires de la section principale du prisme biréfringent, il y aura une image ordinaire et une image extraordinaire; mais leurs intensités relatives varieront suivant la position de la section principale. La loi suivant laquelle ces variations ont lieu est très-simple : soient 6 l'angle que le plan de la section principale du prisme biréfringent fait avec le plan de la polarisation primitive; et I l'intensité du rayon polarisé qui tombe sur ce prisme; l'intensité du faisceau ordinaire est $I \cos^2 6$ et celle du faisceau extraordinaire $I \sin^2 6$; dans tous les cas, les faisceaux sont complémentaires l'un de l'autre, car on a toujours $I \cos^2 6 + I \sin^2 6 = 1$.

Le prisme biréfringent est très-commode pour déterminer la direction du plan de polarisation d'un rayon polarisé; il suffit de chercher la direction qu'il faut donner au plan de la section principale du prisme pour que le faisceau extraordinaire donné par le rayon incident normal devienne nul.

Pour étudier les modifications que subit la lumière polarisée lorsqu'elle traverse

tenant 2 pour 100 d'acide sulfurique. On décante cette eau après 24 heures et on la reporte pendant le même temps sur de nouvelles

divers milieux, on emploie souvent l'appareil de la figure 656; *ab* est une glace polie, recevant les rayons lumineux sous l'angle de polarisation, et les réfléchissant suivant la ligne *cd*; en *n* se trouve un prisme biréfringent achromatisé, monté au centre d'une alidade mobile *nm* qui se meut sur un cercle divisé *pq* perpendiculaire

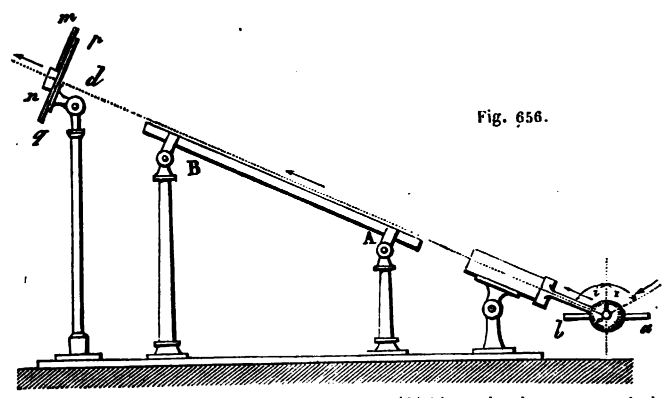
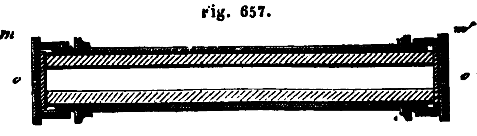


Fig. 656.

à la ligne *cd*. Le plan de polarisation du rayon réfléchi par la glace est vertical: l'image extraordinaire donnée par le prisme biréfringent s'évanouira donc quand sa section principale sera dans le plan vertical, et l'alidade correspondra alors au zéro de la division. AB est un support sur lequel on peut placer divers milieux transparents qui seront traversés par le rayon polarisé, par exemple, des liquides renfermés dans des tubes. La figure 657 représente la section longitudinale d'un de ces tubes. Il se compose d'un tube épais en verre, enveloppé ordinairement d'un tube métallique sur lequel se montent les deux viroles *m*, *m'*,

Fig. 657.



qui maintiennent les plaques de glace fermant le tube à ses deux extrémités. Si l'on place sur le support AB, un de ces tubes rempli d'eau, ou d'alcool, ou d'éther, de manière que le rayon de lumière polarisée soit obligé de traverser le liquide avant d'arriver au prisme biréfringent, on reconnaît que ce rayon n'a subi aucune modification essentielle dans ses propriétés par son passage à travers le liquide; il est encore complétement polarisé, et son plan de polarisation est resté vertical. Mais, si l'on substitue à l'eau pure plusieurs autres liquides, par exemple, une dissolution de sucre de canne, les propriétés de la lumière polarisée sont complétement modifiées. Ainsi, avant l'interposition du tube renfermant la dissolution sucrée, l'image extraordinaire du prisme biréfringent était nulle lorsque l'alidade marquait 0°; cette image reparaît si on interpose le tube. Cependant, la lumière n'a pas été dépolarisée par son passage à travers la dis-

tranches de pommes de terre. Après plusieurs opérations semblables, on obtient un liquide jaunâtre, que l'on sature par un peu de

solution sucrée, elle est restée complétement polarisée, mais son plan de polarisation n'est plus vertical; il a été dévié d'un certain angle vers la droite de l'observateur qui regarde par le prisme biréfringent; et, en effet, si l'on fait tourner l'alidade vers la droite d'un certain angle α, on fait disparaître complétement l'image extraordinaire. La dissolution sucrée a donc *dévié vers la droite d'un angle α, le plan de polarisation de la lumière.* Si l'on remplit d'une même dissolution sucrée, des tubes de longueurs différentes, on reconnaît que *les angles de déviation sont proportionnels aux longueurs des tubes.* Si l'on remplit un tube de longueur constante, successivement avec des dissolutions de plus en plus riches en sucre, on trouve que *les angles de déviation α sont proportionnels aux quantités de sucre renfermées dans le même volume de liqueur.* On peut donc dire, d'une manière plus générale, que *les déviations, ou les rotations du plan de polarisation sont proportionnelles aux nombres de molécules sucrées que le rayon lumineux rencontre dans son trajet.* Soit $[\alpha]$ la déviation qu'un liquide homogène imprime au plan de polarisation du rayon simple, en agissant sur lui dans les mêmes circonstances, à travers l'unité d'épaisseur et avec une densité idéale égale à l'unité. La densité devenant δ, sans que l'énergie de l'action moléculaire change, la déviation, à travers l'unité d'épaisseur, sera $[\alpha]\delta$; puis, la longueur devenant l pour la même densité, la déviation totale deviendra $[\alpha]l\delta$. Si donc α représente la déviation observée expérimentalement, on aura

$$[\alpha]l\delta = \alpha, \quad \text{d'où} \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

Cette quantité $[\alpha]$ est caractéristique pour la substance active; elle est la même, à température égale, pour toutes les valeurs de l et de δ, et on peut la considérer comme le *pouvoir rotatoire moléculaire* ou *spécifique* du liquide homogène observé.

Nous avons supposé que le rayon polarisé était de la lumière simple : cette condition est difficile à remplir rigoureusement, cependant on y satisfait suffisamment en plaçant entre le prisme biréfringent et l'œil, un verre rouge coloré par l'oxydule de cuivre, qui ne laisse passer que les rayons rouges, et éteint tous les autres.

Lorsque le rayon polarisé est formé de lumière blanche, et qu'il traverse un milieu doué d'un pouvoir rotatoire assez énergique, le faisceau extraordinaire ne s'éteint pour aucune position du prisme biréfringent; les deux faisceaux présentent des couleurs très-belles, qui sont toujours *complémentaires* dans les deux images; c'est-à-dire qui sont telles qu'elles reproduisent de la lumière blanche quand on les superpose. Il est facile de se rendre compte de ces colorations, et même de les calculer *a priori* quand on connaît les déviations α_1, α_2, α_3 .. que le milieu exerce sur le plan de polarisation de chaque rayon simple, et les intensités i_1, i_2, i_3. . de ces rayons dans la lumière blanche. Supposons, en effet, que le plan de la section principale fasse un angle ε avec le plan vertical de la polarisation primitive de tous les rayons. Ce plan fera l'angle $\alpha_1 - \varepsilon$ avec le plan de polarisation dévié du premier rayon, et, si le milieu doué du pouvoir rotatoire est *incolore*, c'est-à-dire s'il laisse passer les rayons simples précisément dans la proportion où ces rayons existent dans la lumière blanche, l'intensité du premier rayon dans l'image ordinaire sera $i_1 \cos^2(\alpha_1 - \varepsilon)$ et l'intensité de ce rayon dans l'image extraordinaire sera $i_1 \sin^2(\alpha_1 - \varepsilon)$; de même, le second rayon donnera dans l'image ordinaire $i_2 \cos^2(\alpha_2 - \varepsilon)$ et dans l'image extraordinaire $i_2 \sin^2(\alpha_2 - \varepsilon)$: le 3ᵉ rayon donnera dans l'image ordinaire $i_3 \cos^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ et dans l'image extraordinaire $i_3 \sin^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ et ainsi de suite.

potasse, en ayant soin de conserver une légère réaction acide L'évaporation de la liqueur, à une basse température, donne de l'albumine soluble mélangée de sels et probablement de dextrine; si l'on fait bouillir la liqueur, l'albumine se précipite, au contraire, en flocons; elle est alors plus pure, mais elle est devenue insoluble dans l'eau.

Il est plus facile de préparer l'albumine avec les liquides animaux, par exemple, avec le sérum du sang ou avec le blanc d'œuf; il suffit d'évaporer ces liquides à une température inférieure à 50° pour obtenir l'albumine sous la forme d'une couche transparente, semblable à de la colle. Cette matière, réduite en poudre fine, doit être traitée par l'éther, puis par l'alcool, qui dissolvent des matières grasses; le résidu se compose d'albumine soluble, mélangée avec des sels. On obtient l'albumine plus pure, mais dans sa modification insoluble, en versant dans le blanc d'œuf ou dans le sérum, de l'acide chlorhydrique qui précipite l'albumine, en formant avec elle un composé peu soluble. On sépare ce précipité et on le traite par une grande quantité d'eau qui le redissout; on verse dans cette nouvelle liqueur du carbonate d'ammoniaque, qui précipite l'albumine coagulée, sous forme de flocons blancs. Cette matière, lavée à

L'image ordinaire sera donc formée par la superposition d'une portion $i_1 \cos^2(\alpha_1-\iota)$ de la couleur du premier rayon, d'une portion $i_2 \cos^2(\alpha_2-\iota)$ de la couleur du second rayon, d'une portion $i_3 \cos^2(\alpha_3-\iota)$ de la couleur du troisième rayon et ainsi de suite. La couleur résultante de l'image ordinaire et son intensité peuvent être calculées, à l'aide de ces éléments, d'après une loi particulière donnée par Newton.

La couleur et l'intensité de l'image extraordinaire se calculeront de même, au moyen des parties constituantes $i_1 \sin^2(\alpha_1-\iota)$, $i_2 \sin^2(\alpha_2-\iota)$, $i_3 \sin^2(\alpha_3-\iota)$ de chacun des rayons simples qui la composent.

Or, on a observé que, pour tous les milieux doués du pouvoir rotatoire, *à l'exception de l'acide tartrique*, les déviations relatives des rayons simples qui constituent la lumière blanche, suivent à très peu près la même loi; en d'autres termes, les déviations des plans de polarisation des divers rayons simples sont toujours proportionnelles entre elles. De sorte que, au lieu de mesurer les déviations produites par les milieux doués de pouvoir rotatoire sur un même rayon simple, le rayon rouge, par exemple, on peut mesurer les déviations pour lesquelles l'image ordinaire et l'image extraordinaire présentent des teintes identiques. Mais toutes les teintes ne sont pas également propres à une mesure précise, parce qu'elles ne subissent pas toutes des variations également sensibles à l'œil, pour les mêmes variations très-petites de l'azimut ι de la section principale du prisme analyseur. Les variations de teinte sont les plus sensibles pour une certaine teinte violacée de l'image extraordinaire, parce que, pour peu que l'on détourne l'alidade vers la droite ou vers la gauche, l'image passe presque soudainement du bleu au rouge, ou du rouge au bleu. Cette teinte particulière a été adoptée par tous les expérimentateurs, et on l'appelle généralement *teinte de passage* ou *teinte sensible*.

On peut donc se servir de la lumière blanche du soleil, notamment de celle qui

l'eau, séchée, puis traitée successivement par l'eau et par l'alcool, donne de l'albumine pure, mais insoluble.

L'action des acides et des alcalis sur l'albumine se déduit de ce que nous avons dit touchant l'action de ces mêmes corps sur la protéine. Nous insisterons seulement sur une différence d'action que présente l'acide phosphorique à différents états d'hydratation. L'acide phosphorique monohydrique $PhO^5.HO$ coagule immédiatement l'albumine, tandis que l'acide trihydrique $PhO^5.3HO$ non-seulement ne la coagule pas, mais encore peut redissoudre la matière précipitée par l'acide monohydrique.

L'albumine forme des composés insolubles avec plusieurs sels métalliques, et en particulier avec le sublimé corrosif; c'est pourquoi on utilise le blanc d'œuf comme contre-poison dans les empoisonnements par ce composé vénéneux. C'est encore à cause de cette propriété que le sublimé corrosif est employé pour conserver les pièces anatomiques; en se combinant avec l'albumine, il empêche celle-ci d'entrer en putréfaction, et s'oppose à ce que les vers puissent s'y développer.

est envoyée par les nuages blanchâtres, et appliquer, pour comparer les pouvoirs rotatoires moléculaires des divers milieux actifs, la formule

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}$$

dans laquelle α est la déviation de l'alidade, pour laquelle on observe la teinte de passage. Il est important, cependant, de remarquer que ces mesures ne seront exactes que si la lumière blanche employée à l'observation est toujours composée exactement de la même manière, et cette proposition n'est pas rigoureusement exacte, à tous les instants, pour la lumière envoyée par la voûte céleste, dans laquelle la lumière bleue domine plus ou moins. Elle serait encore bien plus inexacte si on remplaçait cette lumière par celle d'une lampe, dont la composition est très-différente de celle de la lumière solaire. Les résultats pourraient aussi devenir très-erronés si les milieux étaient colorés, car, alors, ils ne laisseraient plus passer les rayons simples dans les proportions où ceux-ci se trouvent dans la lumière blanche: il est nécessaire, dans ce cas, de faire les observations avec la lumière homogène.

Il est utile, dans tous les cas, lorsqu'on cherche à mesurer les pouvoirs rotatoires moléculaires des substances par l'observation de la teinte de passage, d'opérer dans des tubes de longueurs convenables, ou avec des dissolutions dans un état de dilution tel que les déviations angulaires correspondantes à la teinte de passage soient peu différentes; car la composition de la teinte sensible éprouve des changements notables pour des déviations absolues très-diverses.

Nous n'avons cherché, dans ce qui précède, qu'à donner une idée générale de l'action spéciale que certaines substances organiques exercent sur la lumière polarisée : le lecteur qui voudrait approfondir davantage cette matière devra consulter les mémoires de M. Biot, auquel on doit la découverte de ces intéressants phénomènes, et leur application à l'étude d'un grand nombre de phénomènes chimiques. (Voy. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tomes X et XI.)

Gluten, fibrine végétale, glutine, caséum végétal.

§ 1323. Le gluten s'extrait le plus facilement des céréales et principalement du blé. On fait une pâte ferme avec de la farine de blé, et on la pétrit au-dessous d'un filet d'eau jusqu'à ce que l'eau n'en sorte plus laiteuse. L'eau entraîne ainsi la fécule et les substances solubles, et il reste une matière gluante et élastique, qui, par la dessiccation, se change en une masse jaunâtre, translucide et cassante. Cette matière se compose principalement de gluten, mais il s'y trouve en outre de la cellulose, quelques grains de fécule qui n'ont pas été entraînés par l'eau, et des substances grasses que l'on peut dissoudre par l'éther après que la matière desséchée a été réduite en poudre fine. Il s'y trouve en outre, des substances que l'on peut enlever en traitant à chaud, d'abord par l'alcool concentré, puis par l'alcool faible. Les liqueurs alcooliques laissent déposer, pendant leur refroidissement, une substance qui présente une ressemblance complète, par sa composition et ses propriétés chimiques, avec le caséum du fromage; c'est ce qui lui a fait donner le nom de *caséum végétal.* Les liqueurs alcooliques, refroidies, laissent après leur évaporation une matière appelée *glutine*, pour laquelle on a trouvé la même composition qu'à l'albumine, dont elle diffère à peine par ses propriétés chimiques.

On a donné le nom de *fibrine végétale* à la matière que laisse le gluten après ces divers traitements; cette matière présente, en effet, la même composition que la fibrine des animaux, à laquelle elle ressemble beaucoup par ses propriétés chimiques. La fibrine végétale se combine avec l'acide sulfurique et donne un composé soluble dans l'eau pure. Elle se dissout dans une solution faible de potasse caustique et fournit une liqueur semblable, par ses propriétés, à celle que donne, dans les mêmes circonstances, la fibrine animale.

Légumine.

§ 1324. La légumine s'extrait des pois, des haricots et des lentilles; ces légumes en renferment jusqu'à 18 pour 100 de leur poids. On les concasse et on les met en digestion pendant 2 ou 3 heures avec de l'eau tiède; la légumine se dissout en grande partie. Pour extraire ce qui en reste dans la pulpe, on écrase celle-ci et on la met de nouveau en macération avec de l'eau chaude; on exprime la matière dans un linge et on filtre le liquide; en ajoutant à celui-ci de l'acide acétique, on détermine la précipitation de la légumine. On enlève quelques matières grasses en traitant la matière desséchée par l'éther et l'alcool.

La substance ainsi obtenue ressemble à l'empois d'amidon, quand elle vient d'être précipitée par l'acide acétique; desséchée, elle forme une masse brillante et diaphane. Sa dissolution aqueuse est précipitée par l'alcool et par les acides. Elle se dissout dans les alcalis caustiques qui ne paraissent pas l'altérer. Sa composition correspond à la formule $C^{90}H^{74}Az^{18}O^{27}$; mais il est probable que la matière à laquelle on a donné le nom de légumine est un mélange de plusieurs substances, que l'on n'est pas encore parvenu à séparer.

Matière amylacée, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1325. On donne le nom de *matière amylacée* à une substance qui forme des grains arrondis, et d'aspect variable, dont les cellules de certaines parties des plantes sont remplies. Celle que l'on extrait des pommes de terre porte communément le nom de *fécule;* et l'on appelle *amidon* celle que l'on extrait des graines de céréales. Lorsqu'on examine au microscope la féculè de pomme de terre (fig. 658), on reconnaît qu'elle est formée par des grains ovoïdes, dont chacun présente à sa su face un point particulier *a*, le *hile*, autour duquel la matière est disposée concentriquement.



Fig. 658.

Fig. 659.



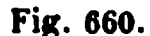


Fig. 660.



On aperçoit, à la surface de chaque granule, des courbes qui enveloppent concentriquement le hile avec une apparence de régularité

Si l'on comprime fortement un de ces grains entre deux lames de verre, on le brise en plusieurs fragments (fig. 659) et tous les plans de rupture passent ordinairement par le hile, comme si la matière était moins résistante en ce point. Chaque grain est formé par la superposition d'un grand nombre de pellicules très-minces, qui se montrent quelquefois immédiatement dans les grains brisés. Dans tous les cas, on les met en évidence en chauffant la fécule jusqu'à 200°, température qui en produit la désagrégation; puis les imbibant d'eau, les granules se gonflent alors considérablement et les pellicules qui les composent se séparent. La figure 660 représente un grain de fécule de pomme de terre qui a commencé à s'exfolier. On rend les pellicules encore plus facilement visibles sous le microscope, en les mouillant d'une dissolution aqueuse d'iode qui leur donne une coloration bleue intense. Souvent, deux grains se sont soudés l'un à l'autre, et de nouvelles pellicules de matière amylacée se sont déposées sur ces grains réunis; il s'est formé ainsi un grain unique, irrégulier, à 2 hiles.



Fig. 661.

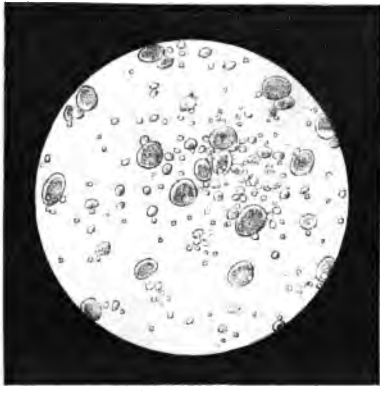


Fig. 662

Lorsqu'on triture, pendant longtemps, une petite quantité de fécule dans un mortier rugueux, on finit par déchirer la plupart des granules; si l'on observe au microscope ces grains brisés, on ne

reconnaît nulle apparence de liquide, et l'on ne parvient à dissoudre par l'eau froide aucune portion de matière. Le grain entier est donc formé de matière solide, et ne renferme pas de liquide gommeux, ainsi qu'on l'a cru pendant quelque temps.



Fig. 663.

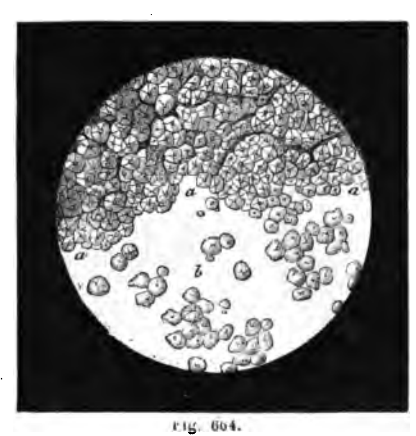


Fig. 664.

Le hile n'est pas toujours aussi apparent sur les granules amylacés des autres végétaux que sur ceux de la pomme de terre; souvent, on ne parvient à le mettre en évidence que par la dessiccation; celle-ci produit, en ce point des granules, une contraction plus grande que sur les autres points, et il s'y manifeste une dépression que l'on reconnaît immédiatement. La disposition symétrique des molécules amylacées autour du hile se montre surtout, d'une manière évidente, quand on observe au microscope les grains de fécule de pomme de terre éclairés avec de la lumière polarisée (fig. 661), et qu'on interpose un rhomboïde de spath d'Islande entre l'objet et l'œil; on observe alors une croix noire dont le centre se confond avec le hile, et qui est analogue à celle que nous montrent, dans les mêmes circonstances, les plaques minces des cristaux, à un axe, taillées perpendiculairement à ce axe. La figure 661 représente les mêmes grains de fécule que la figure 658, mais vus avec la lumière polarisée.

Les granules amylacés des divers végétaux présentent un aspect particulier qui permet souvent à un œil exercé de reconnaître immédiatement le végétal auquel ils appartiennent. Il est facile de constater ce fait sur les figures 658, 662, 663 et 664, qui montrent des grains amylacés, d'origines diverses, vus au microscope et éclairés avec de la lumière naturelle; dans la figure 658, ce sont des grains de fécule de pomme de terre; dans la figure 662, des grains d'amidon de blé; dans la figure 663, on voit des grains amylacés du pois (les grains *a* appartiennent à des pois secs, et les grains *b* à des pois verts); enfin, la figure 664 représente l'amidon du maïs. La fécule de pomme de terre se distingue encore plus facilement des autres fécules, quand on l'observe à la lumière polarisée; c'est la seule qui présente dans ce cas une croix noire bien marquée (fig. 661). Ce caractère permet de reconnaître au microscope si la farine de blé a été mélangée frauduleusement avec de la fécule de pomme de terre.

La grosseur absolue des grains amylacés varie beaucoup dans les divers végétaux; le tableau suivant donne les plus grandes longueurs des granules extraits de quelques-uns d'entre eux :

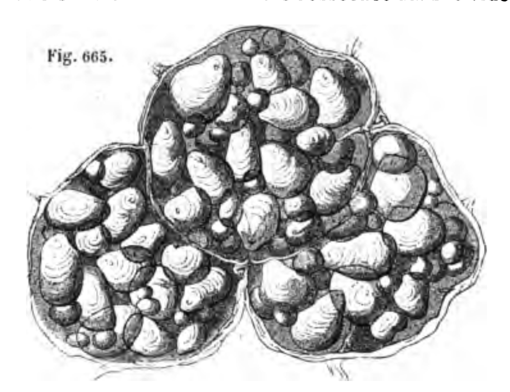
Granules	de pomme de terre........	0^{mm},185
»	de fève.................	0 ,075
»	du sagou...............	0 ,050
»	du blé..................	0 ,045
»	de batate................	0 ,040
»	de maïs.................	0 ,025
»	de millet................	0 ,010
»	du panais...............	0 ,007
»	de la graine de betterave....	0 ,004

Les grains de fécule de pomme de terre sont accumulés dans des cellules particulières, à peu près comme on le voit dans la figure 665 qui représente quelques cellules remplies.

§ 1326. La matière amylacée extraite des divers végétaux présente exactement la même composition chimique, et celle-ci est identique avec la composition de la cellulose, lorsque les deux matières ont été desséchées dans les mêmes circonstances. La matière amylacée, séchée dans le vide à 140°, renferme :

Carbone..........	44,44
Hydrogène........	6,18
Oxygène..........	49,38
	100,00.

Cette composition correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$; mais on admet, généralement, que 1 éq. d'oxygène et 1 éq. d'hydrogène y existent à l'état d'eau, bien que cette eau ne puisse pas en être chassée par la chaleur sans que la matière amylacée s'altère. On donne donc à la substance, supposée anhydre, la formule $C^{12}H^{9}O^{9}$, et la formule $C^{12}H^{9}O^{9}.HO$ à la matière desséchée dans le vide à 140°.


Fig. 665.

La matière amylacée peut exister à différents états d'hydratation. La fécule, à un seul équivalent d'eau, forme une poudre très-mobile, attirant promptement l'humidité de l'air; quand on la laisse exposée pendant longtemps à de l'air qui est loin de son état de saturation, elle augmente de 11 pour 100 de son poids, en absorbant 2 éq. d'eau. On obtient ce même état d'hydratation en séchant la fécule plus hydratée dans le vide, à la température ordinaire. Dans de l'air plus humide, elle prend encore 2 éq. d'eau, et elle en renferme alors 18 pour 100 de son poids. Enfin, dans de l'air saturé d'humidité, elle peut absorber encore 6 éq., de sorte qu'elle en renferme alors en tout 10 éq. ou 35 pour 100 de son poids. A cet état d'hydratation, les grains adhèrent notablement les uns aux autres, et la matière se pelotonne sous la pression. La fécule humide, extraite récemment des tubercules, et séparée seulement de l'eau mélangée, par l'action absorbante d'une plaque de plâtre, retient 45 pour 100 d'eau; on lui donne dans le commerce le nom de *fécule verte*.

La fécule complétement desséchée dans le vide, puis exposée à une température de 200°, prend une couleur ambrée sans perdre de son poids; elle a cependant éprouvé alors une modification profonde : elle s'est transformée en une substance de même composi-

tion chimique, mais très-soluble dans l'eau, et à laquelle on a donné le nom de *dextrine*. Lorsque la fécule n'a pas été préalablement desséchée, cette transformation se fait à une température plus basse ; elle est encore plus rapide quand on chauffe la matière dans un tube hermétiquement fermé, qui s'oppose à l'évaporation de l'eau.

Si l'on porte à l'ébullition de l'eau dans laquelle on a mis 1 ou 2 centièmes de fécule, celle-ci se gonfle et se désagrége tellement qu'elle paraît se dissoudre dans l'eau ; mais, si l'on expose ensuite la liqueur à une température inférieure à 0°, l'eau se gèle, la matière amylacée reprend une certaine agrégation et se sépare du liquide sous forme de petites pellicules. Lorsqu'on délaye de la fécule dans 12 ou 15 fois son poids d'eau; dont on élève lentement la température, une partie des granules, probablement les plus jeunes, commencent à se gonfler et à se désagréger lorsque la température approche de 60° : la désagrégation s'opère plus activement à mesure que la température s'élève, et lorsqu'on approche de l'ébullition, tous les grains se sont exfoliés et tellement gonflés qu'ils occupent le volume entier du liquide. Celui-ci se trouve ainsi transformé en une pâte gélatineuse, l'*empois*, dont on se sert pour coller le papier. Le gonflement de la fécule a lieu, même à froid, quand on ajoute à l'eau 1 ou 2 centièmes de potasse ou de soude caustique.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique et azotique produisent également, à froid, le gonflement et la désagrégation des granules amylacés ; la désagrégation est très-rapide si la liqueur acide renferme au moins 0,2 d'acide réel, mais elle a lieu avec le temps, même en présence de quantités très-petites de ces acides. Lorsqu'on fait agir sur l'amidon ces acides dilués, mais à la température de 100°, la matière amylacée se désagrége promptement : elle se transforme d'abord en *dextrine*, puis en une matière sucrée, la *glucose*, l'une et l'autre exerçant la rotation vers la droite. Nous reviendrons plus tard sur cette remarquable réaction.

Lorsqu'on verse une dissolution aqueuse d'iode sur la fécule, celle-ci se colore en beau bleu indigo. La même coloration se produit sur l'amidon désagrégé à l'état d'empois, et même dans l'eau qui a bouilli pendant quelque temps avec la fécule. Cette coloration change avec l'état plus ou moins avancé de désagrégation de la fécule ; elle devient insensible quand la fécule est complétement désagrégée à l'état de dextrine soluble dans l'eau, même froide. Lorsqu'on chauffe l'eau qui renferme la fécule colorée par l'iode, la couleur bleue disparaît complétement dès que la température atteint 66°, et elle ne reparaît pas par une température plus élevée. Mais, si on la laisse refroidir, la coloration reparaît de nouveau. On peut repro-

duire ces effets plusieurs fois de suite; l'intensité de la couleur s'affaiblit cependant chaque fois, parce qu'une portion de l'iode s'échappe en vapeur.

L'amidon iodé, en suspension dans l'eau, se décolore sous l'influence de la lumière solaire; l'iode se transforme alors en acides iodhydrique et iodique. Quelques gouttes de chlore font reparaître la couleur parce qu'elles décomposent l'acide iodhydrique, et mettent en liberté l'iode, qui se fixe de nouveau sur l'amidon. Les dissolutions alcalines décolorent également l'amidon iodé, en s'emparant de l'iode; l'addition d'un acide fait reparaître la couleur.

L'acide acétique n'agit pas sur la fécule; il en est de même de l'ammoniaque.

L'acide azotique fumant se combine avec la matière amylacée, et forme une combinaison insoluble dans l'eau, la *xyloïdine*. Cette substance est regardée comme une combinaison de 1 équivalent de matière amylacée et de 1 équivalent d'acide azotique. Si l'on fait agir l'acide azotique à chaud, on obtient immédiatement de l'acide oxalique.

Quand on broie de la fécule avec une dissolution concentrée de potasse caustique, elle se change en une matière qui se dissout dans l'eau froide. Si l'on verse dans cette dissolution un sel soluble de baryte ou de chaux, on obtient des précipités qui sont des combinaisons de la matière amylacée avec la baryte ou la chaux. En traitant ces précipités par un acide, on isole de nouveau la matière amylacée, et celle-ci, quoique désagrégée, se colore encore en bleu par l'iode.

Le chlore attaque fortement la fécule en présence de l'eau; et il finit par la brûler complétement en acide carbonique et en eau. Les dissolutions concentrées des hypochlorites produisent le même effet, à la température de 100°.

La cellulose, qui présente la même composition chimique que la matière amylacée, n'est pas colorée en bleu par la dissolution d'iode; cette réaction permet de reconnaître facilement les deux matières dans l'étude microscopique des organes des végétaux. Mais, lorsque la cellulose a été mise en contact pendant quelques instants avec de l'acide sulfurique, elle a acquis la propriété de se colorer en bleu par l'iode; fait qui semble prouver que, sous l'influence de l'acide sulfurique, la cellulose passe à un état où elle présente les propriétés de la matière amylacée.

§ 1327. Pour extraire la fécule des pommes de terre, on réduit ces tubercules en pulpe, au moyen d'une râpe qui déchire les cellules; puis on soumet cette pulpe à un courant d'eau qui enlève la

fécule et la transporte dans un récipient quelconque où elle se dépose. La fécule est mêlée d'une petite quantité de tissu cellulaire; on l'en débarrasse facilement par une nouvelle lévigation. Les grains de fécule, à cause de leur forme arrondie, gagnent promptement le fond de l'eau, tandis que les pellicules de cellulose, restant plus longtemps en suspension, se trouvent toutes dans la couche superficielle du dépôt.

On extrait de la même manière l'amidon du blé, en malaxant une pâte de farine sous un filet d'eau, comme pour en séparer le gluten (§ 323); les eaux troubles qui en découlent abandonnent, par le repos, l'amidon qu'elles tenaient en suspension. Si l'on expose à l'air de la farine humectée d'eau, elle ne tarde pas à entrer en putréfaction, mais les matières azotées se décomposent seules et se changent en produits solubles; de sorte que si, après quelque temps, on lave le dépôt à grande eau, il ne reste plus que l'amidon mêlé à une petite quantité de tissu cellulaire. On facilite la putréfaction du gluten en versant sur les farines les eaux qui proviennent d'une opération précédente, et qu'on appelle *eaux mères des amidonniers.*

Inuline, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1328. Certaines racines renferment une substance particulière, l'*inuline*, qui présente la même composition que la matière amylacée et paraît y jouer le même rôle, mais elle possède un pouvoir rotatoire vers la gauche, tandis que la matière amylacée l'exerce vers la droite. L'inuline s'extrait ordinairement de la racine d'aunée (*inula helenium*). A cet effet, on fait digérer avec de l'eau bouillante ces racines broyées, et l'on clarifie la dissolution avec du blanc d'œuf. La liqueur abandonne, pendant son refroidissement, une poudre blanche; c'est l'inuline. Cette matière, presque insoluble dans l'eau froide, se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante. Si l'on prolonge très-longtemps l'action de l'eau bouillante, l'inuline se modifie et se change en une matière sucrée. L'inuline se dissout facilement dans les acides; mais, à la température de l'ébullition, elle se transforme ainsi plus promptement en sucre, sans que le pouvoir rotatoire change de sens. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique. Cette transformation ne s'opère probablement qu'après des phases d'état intermédiaires qui n'ont pas été observées.

Lichénine, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1329. Plusieurs espèces de mousses et de lichen renferment une substance qui présente la même composition que la matière amy-

lacée, mais qui en diffère par plusieurs propriétés; on lui a donné le nom de *lichénine*. On l'extrait ordinairement du lichen d'Islande; on fait digérer, pendant 24 heures, le lichen haché, avec 20 fois son poids d'eau froide à laquelle on a ajouté un peu de carbonate de soude, et l'on répète ce lavage jusqu'à ce que les eaux ne présentent plus de saveur amère. On fait alors bouillir le lichen avec 10 fois son poids d'eau, la liqueur bouillante est exprimée dans un linge, et se prend, par le refroidissement, en une gelée incolore. Cette gelée, desséchée, se change en une matière transparente, dure et cassante, soluble dans l'eau bouillante. L'alcool la précipite de cette dissolution. Si l'on prolonge longtemps l'ébullition d'une dissolution de lichénine, celle-ci ne se précipite plus par le refroidissement, et elle est transformée en une matière gommeuse. La lichénine se dissout facilement dans les acides; ceux-ci la transforment en sucre à la température de l'ébullition; chauffée avec de l'acide azotique un peu étendu, elle donne de l'acide oxalique.

La lichénine gélatineuse est teinte en bleu par l'iode.

Gommes, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1330. On donne le nom de *gommes* à certaines substances, encore imparfaitement étudiées, qui découlent des arbres. Ces substances présentent la même composition élémentaire que la matière amylacée, mais elles en diffèrent par plusieurs propriétés chimiques. Ainsi, la matière amylacée et ses congénères donnent par l'acide azotique de l'acide oxalique, tandis que, dans les mêmes circonstances, les gommes donnent, à la fois, de l'acide oxalique et un acide particulier, l'*acide mucique*.

On peut distinguer trois espèces de gommes :

1° La gomme arabique ou *arabine;*

2° La gomme de nos arbres à fruits indigènes ou *cérasine;*

3° La gomme adragante, dont le principe essentiel a reçu le nom de *bassorine*.

La gomme arabique est exsudée, à l'état d'une dissolution visqueuse, par certaines espèces d'acacias; la matière se coagule et se dessèche sur l'arbre; la plus grande partie de cette gomme nous vient du Sénégal.

La gomme arabique forme des petites masses arrondies, à cassure conchoïde et vitreuse, dont la saveur est fade et douceâtre. Elle se dissout, en toute proportion, dans l'eau et lui donne une consistance particulière, appelée *consistance gommeuse*. La dissolution, lente dans l'eau froide, se fait rapidement dans l'eau bouil-

lante ; la liqueur, soumise à l'évaporation, devient de plus en plus visqueuse et finit par se solidifier en une masse transparente qui ne présente aucune trace de cristallisation.

La gomme arabique la plus pure du commerce a toujours une nuance légèrement jaunâtre ; mais on l'obtient parfaitement incolore en faisant passer du chlore à travers une dissolution bouillante de gomme et desséchant de nouveau la matière. La gomme arabique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle se précipite de ses dissolutions aqueuses lorsqu'on y verse de l'alcool ; c'est un moyen que l'on emploie quelquefois dans les analyses immédiates pour séparer la gomme des sucres, lesquels se dissolvent, au contraire, facilement dans l'alcool un peu étendu. La gomme arabique, dissoute dans l'eau, exerce un pouvoir rotatoire dirigé vers la gauche.

La gomme arabique, desséchée à 130° dans le vide, présente la même composition élémentaire que la matière amylacée séchée dans les mêmes circonstances ; sa formule est donc $C^{12}H^{10}O^{10}$, ou un multiple. La potasse caustique coagule une dissolution concentrée de gomme arabique ; si cette dissolution est étendue, il ne se forme pas de précipité, mais en ajoutant ensuite de l'alcool, il se dépose une combinaison de gomme avec la potasse. Du sous-acétate de plomb, versé dans une dissolution de gomme arabique, donne un précipité blanc qui a pour formule $PbO.C^{12}H^{10}O^{10}$. La gomme arabique se comporte donc dans ces circonstances comme un acide.

L'acide sulfurique introduit à froid dans une solution aqueuse de gomme arabique intervertit lentement son pouvoir rotatoire primitif, et le fait passer de la gauche vers la droite. L'inversion est plus rapide à chaud, et si l'on fait alors bouillir la liqueur, la gomme ainsi modifiée se change finalement en un sucre fermentescible, qui exerce aussi un pouvoir rotatoire dans ce dernier sens. La transformation se fait en passant par une suite d'états intermédiaires que l'on peut saisir, en saturant l'acide par la craie, et précipitant par l'alcool la substance déjà modifiée partiellement.

Les cerisiers, les pruniers et plusieurs autres arbres à fruits de nos climats, laissent exsuder une matière visqueuse, qui se solidifie à l'air et donne une gomme appelée *cérasine* ou *gomme du pays*. Cette gomme est probablement un mélange de plusieurs substances ; elle se gonfle dans l'eau froide, mais s'y dissout très-difficilement. Lorsqu'on la soumet pendant longtemps à l'eau bouillante, une portion notable se dissout, et la partie dissoute présente la plus grande ressemblance avec l'arabine.

La gomme adragante s'écoule de certains petits végétaux, nommés *astragales*, que l'on cultive principalement en Orient ; elle en

sort à l'état d'un suc gommeux, très-épais, qui, en se solidifiant, forme des petites lanières contournées. Cette gomme est probablement encore un mélange de plusieurs substances; on a donné le nom de *bassorine* à celle de ces substances qui y domine et que l'on regarde comme son principe essentiel. La bassorine ne se dissout pas dans l'eau, même à la température de l'ébullition, mais elle s'y gonfle beaucoup et se change en une matière gélatineuse. Elle se dissout rapidement dans les alcalis; l'acide sulfurique étendu, à la température de l'ébullition, la change en glucose.

La cérasine et la bassorine donnent, par l'acide nitrique, un mélange d'acide oxalique et d'acide mucique. Cette formation de l'acide mucique, qu'il est facile de constater, parce que cet acide est insoluble dans l'eau froide, est un caractère très-net par lequel les gommes se distinguent des matières amylacées.

L'iode ne colore pas les gommes lorsqu'elles sont pures; la gomme adragante prend souvent une teinte bleue; mais il est facile de reconnaître que cette coloration tient à la présence de quelques grains de fécule.

Mucilage végétal.

§ 1331. Plusieurs graines, telles que la graine de lin, quelques feuilles, tiges et racines de végétaux, comme la mauve, la guimauve, la bourrache, etc., etc., lorsqu'on les fait macérer dans l'eau froide, ou mieux, dans l'eau bouillante, donnent des liqueurs gommeuses et filantes, dans lesquelles l'alcool produit un précipité gélatineux, dont la nature n'a pas été bien déterminée. On donne ordinairement à ces matières le nom collectif de *mucilage végétal*. Le mucilage de la graine de lin, desséché, présente la même composition élémentaire que la matière amylacée et les gommes.

SUCRES.

§ 1332. On donne le nom de *sucres* à des substances solubles dans l'eau, douées d'une saveur sucrée, et jouissant de la propriété de se convertir en alcool et en acide carbonique sous l'influence de certaines matières organiques azotées auxquelles on a donné le nom de *ferments*. Les sucres sont très-répandus dans le règne végétal; les chimistes en admettent trois espèces principales :

1° Le sucre de canne;
2° Le sucre de raisin;
3° Le sucre de fruits incristallisable.

La première espèce est parfaitement définie; les autres le sont

moins, et il est probable que lorsqu'on connaîtra plus exactement leurs propriétés, l'on sera amené à les subdiviser. On trouve encore dans le lait des animaux une substance cristallisable, le *sucre de lait;* cette substance doit être classée parmi les sucres, d'après la définition que nous venons d'en donner; mais nous en réserverons l'examen pour le moment où nous étudierons les liquides de l'économie animale. Les sucres présentent, dans leur composition, cette circonstance remarquable que nous avons déjà reconnue pour plusieurs des substances dont nous avons fait l'histoire, que l'oxygène et l'hydrogène s'y trouvent exactement dans les rapports qui constituent l'eau.

Sucre de canne, $C^{24}H^{11}O^{11}$.

§ 1333. Le sucre de canne existe en dissolution dans le suc d'un grand nombre de végétaux; on peut dire qu'il se trouve dans tous les végétaux dont le suc n'est pas acide, car les acides réagissent énergiquement sur le sucre de canne et le transforment en sucre de fruit. Le sucre de canne se trouve surtout en grande quantité dans la canne à sucre, plante de la famille des graminées, dans la betterave, les citrouilles, les navets, les carottes, dans la tige de maïs, la séve ascendante de l'érable, dans la séve descendante du bouleau et dans un grand nombre de fruits des tropiques, tels que le coco, l'ananas, etc., etc. C'est principalement de la canne et de la betterave qu'on l'extrait; on en retire aussi une quantité considérable de l'érable à sucre.

On trouve dans le commerce le sucre de canne très-pur, soit sous la forme de gros cristaux incolores et transparents, qui constituent le *sucre candi*, soit sous forme de petits cristaux fortement agglomérés, comme dans nos pains de sucre ordinaires. Le sucre de canne n'a pas d'odeur; sa saveur est très-sucrée; sa densité environ 1,60. Il se dissout dans le $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau froide et dans une quantité encore plus petite d'eau bouillante : sa dissolution, concentrée, donne de beaux cristaux par l'évaporation à une basse température. Il se dissout dans 80 fois son poids d'alcool absolu bouillant, mais la plus grande partie se dépose pendant le refroidissement; on peut admettre qu'il est à peu près insoluble dans l'alcool absolu froid. Le sucre se dissout beaucoup plus facilement dans l'alcool un peu étendu, car il suffit de 4 parties d'alcool à 83° pour en dissoudre 1 de sucre. Le sucre de canne fondu ou dissous dans l'eau dévie, vers la droite, le plan de polarisation de la lumière polarisée.

Le sucre de canne, chauffé au-dessus de 160°, entre en fusion; il

forme alors une masse visqueuse, coulant difficilement, qui se solidifie en une matière transparente, à cassure vitreuse. Cette masse fluide, versée et roulée sur des tables de marbre, donne ce qu'on appelle le *sucre d'orge*. Cependant, pour obtenir ce produit, les confiseurs ont coutume d'ajouter un peu de vinaigre au sucre avant de le fondre. Dans cet état, le sucre est vitreux et transparent; mais, au bout de quelque temps, surtout si l'air y a accès, les couches extérieures deviennent opaques et se désagrégent par suite de la cristallisation qui s'y opère. Cette cristallisation gagne successivement les couches intérieures, et finit par envahir toute la masse. Le sucre fondu, maintenu pendant quelque temps à la température de 180°, perd la propriété de cristalliser lorsqu'on le redissout dans l'eau. Sa constitution s'est alors profondément modifiée.

La composition du sucre de canne cristallisé correspond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; on admet que celle du sucre d'orge est la même.

Si l'on chauffe le sucre de canne à 210° ou 220°, il perd 2 éq. d'eau et il se change en une matière noire, le *caramel*, dont la formule est par conséquent $C^{12}H^{9}O^{9}$. Cette substance est déliquescente, n'a plus de saveur sucrée, ne fermente pas, et est très-soluble dans l'eau, qu'elle colore fortement en brun. Elle joue le rôle d'un acide faible, se dissout très-bien dans les alcalis, et forme avec la baryte et l'oxyde de plomb des précipités noirs.

Lorsqu'on continue à chauffer le caramel, il perd encore de l'eau et se change en un produit noir insoluble. Enfin, si l'on continue d'élever la température, il se dégage des produits acides, des gaz inflammables, et il reste un charbon noir boursouflé. On obtient tous ces produits, mélangés, lorsqu'on chauffe le sucre brusquement.

Soumis au choc ou à la friction, le sucre devient phosphorescent dans l'obscurité; râpé, il présente une légère saveur de sucre brûlé; cette saveur tient à ce que, par la friction, il y a eu une élévation de température locale, suffisante pour produire un peu de caramel.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de sucre de canne, le sucre subit des altérations qu'il est facile de suivre en examinant les actions successives de la liqueur sur la lumière polarisée. Il perd d'abord sa propriété de cristalliser, et il ressemble beaucoup au sucre qui a été chauffé pendant quelque temps à 180°. La présence d'une petite quantité d'alcali s'oppose efficacement à cette altération.

Les acides minéraux, même en dissolution très-étendue, et la plupart des acides organiques altèrent le sucre de canne et le transforment en un sucre qui ne cristallise plus, comme aupar

vant, par évaporation, et qui dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons polarisés. On peut appeler ce nouveau sucre *sucre interverti par les acides;* il présente dans ses propriétés chimiques une grande analogie avec le sucre de fruit. Les acides qui produisent la même transformation ne subissent, eux-mêmes, aucune altération, et on les retrouve, en entier, dans la liqueur. La transformation a lieu à froid avec les acides minéraux, et plus rapidement si on élève la température.

§ 1334. Le sucre de canne se combine avec les bases et forme, dans certains cas, des combinaisons cristallisables que l'on appelle *saccharates*. Si l'on verse de l'eau de baryte concentrée dans une dissolution bouillante et concentrée de sucre, il se dépose, par le refroidissement, une masse cristalline de saccharate de baryte qui a pour formule

$$BaO + C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Ce sel supporte une température de 200°, sans se décomposer et sans perdre de l'eau. L'acide carbonique se décompose facilement; le sucre se redissout, et du carbonate de baryte se précipite.

On peut obtenir deux combinaisons de sucre de canne avec la chaux. On produit la première en versant une dissolution de sucre sur un excès de chaux éteinte : il se forme une combinaison, très-soluble à froid, que l'on sépare par filtration. Si l'on chauffe la liqueur à l'ébullition, la plus grande partie de cette combinaison se précipite, car elle présente la propriété remarquable d'être beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid. On peut même la laver à l'eau bouillante, puis la redissoudre dans l'eau froide. Ce saccharate de chaux desséché, à 100°, a pour formule

$$3CaO.2(C^{12}H^{11}O^{11}).$$

Si l'on ajoute, au contraire, par petites portions, de l'hydrate de chaux à une dissolution concentrée de sucre de canne, jusqu'à ce qu'une nouvelle portion refuse de s'y dissoudre, puis que l'on verse dans la liqueur de l'alcool à 85°, il se précipite un saccharate de chaux qui a pour formule

$$CaO.C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Les dissolutions de saccharate de chaux ont une forte réaction alcaline; elles attirent promptement l'acide carbonique de l'air, et il se dépose, sur les parois des vases qui les contiennent, de petits cristaux transparents de carbonate de chaux, tout à fait semblables aux cristaux naturels de cette substance. Les dissolutions de sucre de canne peuvent d'ailleurs dissoudre des proportions de chaux très-

variables, suivant leur état de concentration et la température. Par ébullition, elles laissent déposer des saccharates très-basiques, qui contiennent de 3 à 4 équivalents de base.

Si l'on fait digérer du protoxyde de plomb très-divisé avec une dissolution concentrée de sucre en excès, il se forme un saccharate de plomb insoluble, et la liqueur renferme un peu d'oxyde de plomb en dissolution. On obtient la même combinaison insoluble en versant, dans une dissolution de sucre, de l'acétate de plomb qui n'y forme pas de précipité, puis de l'ammoniaque qui précipite le saccharate de plomb. En abandonnant pendant quelque temps, dans un endroit chaud, la liqueur et le précipité, celui-ci prend un aspect cristallin. La composition du saccharate de plomb desséché dans le vide correspond à la formule

$$2PbO.C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Si on chauffe jusqu'à 160°, il perd encore 1 éq. d'eau, et sa formule devient $2PbO.C^{12}H^{9}O^{9}$. Dans les deux états de dessiccation, le saccharate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur sucrée dont l'évaporation reproduit du sucre de canne. La matière sucrée n'a donc pas subi d'altération permanente en perdant les 2 éq. d'eau, et l'on est en droit d'admettre que la formule du sucre de canne anhydre est

$$C^{12}H^{9}O^{9}.$$

Celle du sucre cristallisé est alors

$$C^{12}H^{9}O^{9}.2HO,$$

les formules des saccharates sont

$$BaO.C^{12}H^{9}O^{9}+2HO,$$
$$CaO.C^{12}H^{9}O^{9}+2HO,$$
$$3CaO.2(C^{12}H^{9}O^{9})+4HO.$$

Si l'on abandonne à l'évaporation une dissolution concentrée de 1 partie de sel marin et de 4 parties de sucre de canne, il se forme d'abord des cristaux de sucre candi, mais les eaux mères abandonnent ensuite des cristaux, ayant une saveur à la fois sucrée et salée, d'une combinaison déliquescente qui a pour formule

$$NaCl.2(C^{12}H^{11}O^{11}).$$

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque forment des combinaisons semblables. Ces combinaisons font souvent perdre beaucoup de sucre, dans les fabriques de sucre de betteraves, lorsque ces racines contiennent beaucoup de sel marin,

comme cela arrive lorsqu'elles ont poussé dans des terrains voisins de la mer. Comme ces combinaisons sont déliquescentes, elles restent dans les eaux mères ou dans les *mélasses*.

Le sucre s'oppose, par sa présence, à la précipitation par les alcalis de plusieurs oxydes métalliques ; ce fait se présente surtout pour les sels de sesquioxyde de fer et d'oxyde de cuivre CuO ; il s'explique facilement, car les hydrates de sesquioxyde de fer et d'oxyde de cuivre se dissolvent dans une dissolution de sucre à laquelle on a ajouté une certaine quantité de potasse.

L'acide sulfurique concentré noircit le sucre de canne et donne des produits complexes; nous avons déjà décrit (§ 1333) l'action qu'il exerce lorsqu'il est très-étendu. L'acide azotique monohydraté donne avec le sucre une matière insoluble, très-combustible, analogue à celle que produit l'amidon. L'acide azotique ordinaire du commerce attaque le sucre à chaud, et le transforme en un acide très-soluble et déliquescent, auquel on a donné les noms d'*acide oxalhydrique* et d'*acide oxysaccharique*. Si l'on prolonge l'action de l'acide azotique, on trouve dans la liqueur beaucoup d'acide oxalique qui, lui-même, finit par se transformer en acide carbonique.

A la température de l'ébullition, le sucre réduit beaucoup de sels métalliques; il précipite de l'oxydule de cuivre Cu^2O de l'acétate de cuivre, du cuivre métallique des sulfate et nitrate de ce métal ; il précipite de l'argent métallique de la dissolution d'azotate d'argent; en même temps il se dégage des produits de l'oxydation du sucre, tels que de l'acide formique, de l'acide carbonique, etc., etc.

Si l'on distille un mélange de 1 partie de sucre de canne et de 8 parties de chaux vive dans une cornue de verre à peine remplie à moitié, on reconnaît qu'à une certaine température le mélange se boursoufle, des gaz se dégagent, et l'on recueille, dans un récipient convenablement refroidi, un liquide huileux. Ce liquide, agité avec de l'eau, lui abandonne un produit C^3H^3O que l'on obtient en abondance dans la distillation des acétates, et qui est connu sous le nom d'*acétone*. La liqueur, épuisée par l'eau, se compose, presqu'en entier, d'un liquide huileux C^6H^5O, bouillant à 84°, et auquel on a donné le nom de *métacétone*.

Sucre des fruits acides, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

§ 1335. La seconde espèce de sucre qui existe dans les végétaux, et qu'on appelle souvent *sucre incristallisable* ou *sucre de fruits*, jouit de la propriété de dévier vers la gauche le plan de polarisation ; elle existe exclusivement dans les sucs acides des végétaux, principale-

ment dans les fruits; ainsi on la trouve dans les raïsins, les groseilles, les prunes, etc., etc. Pour l'extraire, il faut exprimer le suc de ces fruits, saturer les acides par la craie, faire bouillir le suc avec du blanc d'œuf qui, en se coagulant, enlève les matières mucilagineuses, enfin évaporer à une douce chaleur la liqueur filtrée. La matière qu'on obtient ainsi présente, quand elle est desséchée, l'apparence de la gomme; elle est très-déliquescente, se dissout en grande proportion dans l'eau et même dans l'alcool à 33°; dans l'alcool absolu elle est insoluble. Elle fermente immédiatement au contact des ferments, et donne de l'alcool et de l'acide carbonique. On la trouve, toute formée, dans la séve ascendante du bouleau et dans la séve descendante de l'érable.

Le sucre de canne se transforme très-facilement en cette seconde espèce de sucre; il suffit de faire bouillir ses dissolutions avec des acides étendus. Cette transformation se fait, même à froid, en présence de ces acides; elle a lieu également sous l'influence des acides organiques, tels que l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide oxalique, mais elle demande alors beaucoup plus de temps. Le sucre de canne subit même toujours cette première transformation, sous l'influence du ferment, avant de subir la fermentation proprement dite; c'est-à-dire avant de se changer en alcool et en acide carbonique. On admet, généralement, que le sucre incristallisable de tous les fruits est identique, mais cela n'a pas été démontré jusqu'ici par des expériences concluantes, et il est très-possible que l'on reconnaisse par la suite qu'il faut en distinguer plusieurs espèces.

Le sucre tournant à gauche, desséché au bain-marie, possède une composition chimique qui correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Lorsqu'on abandonne, pendant longtemps, à elle-même, une dissolution sirupeuse de ce sucre, elle laisse déposer des petits grains cristallins d'une matière sucrée à laquelle on a donné, très-improprement, le nom de *sucre de raisin*. Cette matière est très-différente du sucre qui l'a produite; elle en diffère dans sa composition en ce qu'elle renferme en plus les éléments de 2 éq. d'eau; sa formule est donc $C^{12}H^{14}O^{14}$. En la dissolvant dans l'eau on obtient une liqueur qui est aussi très-différente de celle que donnait le sucre non cristallin qui l'a produite; ainsi, tandis que la dissolution de ce dernier sucre déviait vers la gauche le plan de polarisation, la dissolution du sucre cristallin dévie ce plan de polarisation vers la droite comme le sucre de canne. Ce sucre grenu diffère d'ailleurs du sucre de canne, non-seulement par sa forme cristalline, mais encore par la manière dont il se comporte avec les divers agents chi-

miques, et par l'intensité de son pouvoir rotatoire. Une des différences les plus saillantes, et les plus faciles à constater, consiste en ce que le sucre de canne, bouilli avec les acides étendus, se change en sucre tournant à gauche le plan de polarisation, tandis que, dans les mêmes conditions, le sucre de raisin ne subit aucune altération, et continue à tourner vers la droite.

Sucre de raisin, $C^{12}H^{14}O^{14}$.

§ 1336. Nous venons de voir que la dissolution sirupeuse du sucre tournant à gauche produite par les fruits à saveur acide, ainsi que la liqueur que l'on obtient en faisant bouillir le sucre de canne avec des acides étendus, abandonnaient avec le temps une matière sucrée, en grains cristallins, à laquelle on a donné le nom de sucre de raisin. C'est cette même matière qui forme la poussière blanchâtre que l'on remarque à la surface des raisins secs, et qui constitue les grains sucrés qui se trouvent isolés dans l'intérieur. Si l'on traite par l'eau la pulpe de ces fruits, débarrassée autant que possible de leurs grains cristallins, on obtient une dissolution qui contient encore beaucoup de sucre tournant à gauche.

L'urine des malades affectés d'une maladie particulière, le *diabète sucré*, renferme quelquefois jusqu'à 10 pour 100 d'un sucre qui, par ses propriétés chimiques, paraît identique avec le sucre de raisin. On obtient un sucre tout à fait semblable lorsqu'on fait bouillir de l'amidon avec une dissolution faible d'acide sulfurique, et qu'on évapore la dissolution après l'avoir saturée par la craie. On donne généralement à ce sucre le nom de *glucose*. Le sucre en grains qui se dépose dans le miel des abeilles paraît également identique avec le sucre de raisin. Enfin, le même sucre se sépare fréquemment des confitures de fruits acides, sous forme de croûtes cristallines; il a été produit alors par l'altération du sucre de canne employé à leur confection : le sucre de canne, sous l'influence des acides du fruit, se transforme en sucre cristallisable, tournant à gauche, qui, lui-même, avec le temps, se change en sucre de raisin.

Le sucre de raisin cristallise beaucoup plus difficilement que le sucre de canne, et ne donne jamais que des cristallisations confuses; il est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne, car, à froid, il faut 1 $\frac{1}{3}$ partie d'eau pour en dissoudre 1 de sucre de raisin. Sa saveur est aussi moins sucrée; on estime qu'il faut 2 à 3 parties de sucre de raisin pour sucrer autant que 1 partie de sucre de canne. Le sucre de raisin se dissout, au contraire, en proportion un peu plus grande dans l'alcool que le sucre de canne; une partie de ce sucre se dissout dans 60 parties d'alcool absolu bouillant, et dans

5 à 6 parties d'alcool à 83°. Les dissolutions de sucre de raisin dévient à droite le plan de polarisation.

La composition du sucre de raisin cristallisé correspond à la formule $C^{12}H^{14}O^{14}$.

Ce sucre se ramollit vers 60°, et il se liquéfie complétement à 100°. A cette température, il perd 2 éq. d'eau et se transforme en un nouveau sucre dont la formule est $C^{12}H^{12}O^{12}$, et qui présente alors la composition du sucre de fruit dont nous venons de parler; quoiqu'il continue à dévier à droite la lumière polarisée. Ce dernier sucre laisse, après l'évaporation de sa dissolution, une masse poisseuse; mais si l'on abandonne celle-ci pendant longtemps à elle-même, au contact de l'eau, il s'y développe des cristaux de sucre de raisin. Si l'on chauffe le sucre de raisin à une plus haute température, il brunit et se change en caramel.

§ 1337. Le sucre de raisin se combine plus difficilement avec les bases que le sucre de canne. Lorsqu'on le fait bouillir avec des dissolutions alcalines, la liqueur devient brune et répand une odeur de sucre brûlé; il se forme des produits acides qui se combinent avec l'alcali. Si l'on verse de la chaux éteinte dans une dissolution de sucre de raisin, une grande quantité de chaux se dissout; la liqueur exerce d'abord une réaction alcaline; plus tard, elle devient neutre et l'acide carbonique n'y produit plus de précipité. Le sucre s'est alors transformé en un acide énergique, l'*acide glucique*, dont la formule est $C^8H^5O^5$, et qui forme des sels solubles avec presque toutes les bases. Le glucate de chaux a pour formule $CaO.2C^8H^5O^5+HO$. On peut isoler l'acide en versant dans le glucate de chaux de l'acide oxalique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. En évaporant la dissolution, on obtient un acide blanc, d'un aspect gommeux, très-soluble dans l'eau et déliquescent. Cet acide forme avec l'oxyde de plomb un sel insoluble qui a pour formule $2PbO.C^8H^5O^5$. On le prépare en versant du sous-acétate de plomb dans une dissolution de glucate de chaux. Le glucate de plomb, en suspension dans l'eau, se décompose facilement par l'hydrogène sulfuré, et donne l'acide glucique libre.

L'acide glucique se forme également lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de sucre de canne ou de sucre de raisin avec de l'acide sulfurique, ou de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide glucique au contact de l'air, la liqueur se colore en brun, et il se forme un nouvel acide, l'*acide apoglucique*. Au bout de quelque temps, on sature la liqueur avec de la craie, il se forme des glucate et apoglucate acides de chaux; on rapproche la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et on

reprend par l'alcool, qui dissout le glucate acide de chaux et laisse comme résidu l'apoglucate de chaux. On redissout ce dernier sel dant l'eau, et l'on verse dans la dissolution de l'acétate de plomb qui donne un précipité d'apoglucate de plomb. Le sel plombeux, mis en suspension dans l'eau est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et donne de l'acide apoglucique libre. L'acide apoglucique est un corps brun, non déliquescent, qui se dissout facilement dans l'eau, mais seulement en petite quantité dans l'alcool; desséché à 120°, il a pour formule $C^{18}H^{11}O^{10}$. L'apoglucate de plomb a pour formule $PbO.C^{18}H^{9}O^{8}$. Le même acide se forme lorsqu'on fait bouillir, au contact de l'air, les dissolutions des glucates alcalins.

Si l'on verse successivement, et par petites portions, sur 1 partie de sucre de raisin fondu à 100°, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique concentré, qu'on reprenne par l'eau, enfin que l'on sature la liqueur par du carbonate de baryte, une grande partie de la baryte reste à l'état de sulfate de baryte insoluble, et la liqueur contient un sel de baryte soluble, le *sulfosaccharate de baryte*. Si l'on verse dans cette liqueur du sous-acétate de plomb, il se forme un précipité de sulfosaccharate de plomb qui a pour formule, lorsqu'il a été desséché à 170°, $4PbO.C^{24}H^{20}O^{20}SO^{3}$. On sépare facilement l'acide sulfosaccharique en décomposant, par l'hydrogène sulfuré, le sulfosaccharate de plomb en suspension dans l'eau. Cet acide est peu stable, et se décompose facilement par une faible élévation de température.

Le sucre de raisin forme avec le sel marin une combinaison cristallisable, que l'on obtient en dissolvant dans l'eau 6 parties de sucre et 1 partie de sel marin, et abandonnant la liqueur à une évaporation spontanée; il se sépare de beaux cristaux, nettement terminés, qui ont pour formule $NaCl.2(C^{12}H^{12}O^{12})+2HO$. Ces cristaux abandonnent dans le vide sec, ou sous l'influence de la chaleur, 2 éq. d'eau, et ils tombent alors en poussière.

§ 1338. La dissolution bouillante de sucre de raisin réduit immédiatement la liqueur bleue qu'on obtient en versant de la potasse et du tartrate de potasse dans les sels d'oxyde de cuivre CuO, et en précipite de l'oxydule rouge de cuivre, $Cu^{2}O$. Cette réaction est extrêmement sensible, parce que ces combinaisons cuivriques ont un pouvoir colorant considérable; elle permet de reconnaître la présence de très-petites quantités de sucre dans une liqueur; elle distingue aussi, très-nettement, le sucre de raisin, du sucre de canne qui ne produit pas de réaction semblable.

On a proposé de se servir de cette réaction pour doser les quantités de sucre de raisin qui se trouvent dans une liqueur. On prépare la liqueur cuivreuse en dissolvant ensemble du sulfate de

cuivre, du tartrate de potasse et de la potasse caustique, ce qui donne une liqueur d'un bleu intense. On ramène cette dissolution à un titre déterminé, par exemple de manière que 100 centimètres cubes de cette dissolution soient exactement décolorés lorsqu'on les fait bouillir avec 1 gr. de sucre de raisin. Pour se servir de la dissolution titrée, on en prend toujours 100 centimètres cubes que l'on verse dans une capsule de porcelaine où on la porte à l'ébullition, et l'on y verse successivement, à l'aide d'une burette divisée, la liqueur sucrée à essayer. Le volume de la liqueur qui a produit la décoloration exacte, renferme précisément 1 gr. de sucre.

Ce procédé peut servir également pour déterminer la quantité de sucre de canne que renferme une liqueur; il suffit de transformer ce sucre, par ébullition avec un acide, en sucre tournant à gauche, lequel produit sur la liqueur cuivreuse la même action que le sucre de raisin, et d'opérer avec cette liqueur comme nous venons de le dire, après avoir saturé toutefois l'excès de l'acide.

Enfin, on peut encore s'en servir pour déterminer les proportions de sucre de canne et de sucre de raisin qui sont mélangées, en déterminant d'abord le pouvoir décolorant d'une dissolution simple du mélange, puis le pouvoir décolorant qu'acquiert une quantité égale de ce mélange lorsqu'on a interverti le sucre de canne par ébullition avec un acide*.

* On peut déterminer très-exactement, par la mesure des déviations qu'elles produisent sur le plan de polarisation, la quantité de sucre de canne que renferment des dissolutions lorsqu'elles ne contiennent d'ailleurs pas d'autres principes qui dévient le plan de polarisation.

Pour cela, on fait une expérience préparatoire, qui sert de type. On prend un poids connu, par exemple 20 gr. de sucre de canne bien pur, et on les dissout dans une quantité d'eau distillée, telle que la solution occupe un volume déterminé, que je nomme V. On prend de cette dissolution ce qui est nécessaire pour remplir un tube dont la longueur constante sera par exemple $0^m,3$. Soit N la déviation qui s'observe à travers ce tube, dans les circonstances assignées. Que l'on forme maintenant, avec d'autres poids du même sucre, des solutions d'égal volume V, et qu'on en remplisse le même tube d'épreuve; si l'on trouve qu'elles y produisent des déviations n, n', n'', les poids de sucre contenus dans le volume V de ces dissolutions seront respectivement $20^{gr}.\frac{n}{N}$, $20^{gr}.\frac{n'}{N}$, $20^{gr}.\frac{n''}{N}$, etc. D'après cela, si le sucre ainsi essayé est impur, mais mêlé seulement de matières dépourvues de pouvoir rotatoire, ces mêmes produits $20^{gr}.\frac{n}{N}$, etc., exprimeront le poids *absolu* de sucre pur, contenu dans le poids *brut* qu'on aura employé pour former V.

On peut aussi se servir de tubes de longueurs différentes, et réduire, par le calcul, les déviations observées à ce qu'elles seraient si on les avait mesurées dans le même tube.

Le sucre des fruits acides tourne à gauche le plan de polarisation; on peut déterminer par des procédés analogues la quantité de ce sucre qui se trouve, soit dans des dissolutions artificielles de ce sucre, soit dans les sucs des fruits qui ne ren-

Principes gélatineux des fruits.

§ 1339. Les sucs de tous les fruits charnus, à l'état de maturité, sont susceptibles de donner des gelées lorsqu'on les fait bouillir quelque temps dans des conditions déterminées. On admet que ces matières gélatineuses dérivent d'un principe immédiat, insoluble dans l'eau, qui existe en quantité plus ou moins grande dans tous les végétaux, et auquel on a donné le nom de *pectose*.

La pectose existe principalement dans la pulpe des fruits verts et dans certaines racines telles que les carottes et les navets; elle s'y trouve intimement mêlée avec la cellulose, qui compose les cellules; et, comme elle est entièrement insoluble dans l'eau et dans tous les autres dissolvants, et de plus très-facilement altérable, on n'a trouvé jusqu'ici aucun procédé pour l'isoler; on n'a pas pu déterminer sa composition chimique, et l'on est seulement conduit à admettre son existence par les produits particuliers qu'elle donne sous l'influence de divers agents chimiques. La propriété caractéristique de la pectose est de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. Par cette propriété, la pectose se distingue complétement de la cellulose, qni ne donne pas de produit semblable.

La pectine se trouve toute formée dans les fruits qui sont à l'état

ferment pas d'autres matières agissant sur le plan de polarisation. Il faudra également déterminer *a priori* son pouvoir rotatoire moléculaire, ou la déviation que produit dans le tube de $0^{m},3$ la dissolution renfermant 20^{gr} de ce sucre sur un volume de $100^{c.c.}$. Mais il est très-essentiel d'opérer toujours rigoureusement à la même température, car le pouvoir rotatoire moléculaire de cette espèce de sucre varie considérablement avec la température.

Le sucre cristallin du raisin et la glucose dévient le plan de polarisation vers la droite; les méthodes précédentes s'appliquent donc parfaitement à déterminer la proportion de ces sucres qui se trouve dans des dissolutions qui ne renferment pas d'autres matières actives.

Lorsque le sucre de canne est mélangé avec du sucre des fruits acides, il est évident que la déviation n observée n'est que la différence entre la déviation n' à droite du sucre de canne, et la déviation n'' à gauche du sucre des fruits acides. On peut, cependant encore, dans ce cas, déterminer les quantités des deux espèces de sucre qui se trouvent dans la dissolution. Après avoir mesuré la déviation n que produit la dissolution mixte, on y ajoute exactement $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide chlorhydrique; on mélange bien les liqueurs, puis on les maintient pendant 10 minutes à une température de 60 à 70°; le sucre de canne se change ainsi complétement en sucre tournant à gauche. Après avoir ramené la température exactement à 15°, on observe de nouveau la déviation n de la nouvelle dissolution; elle se compose maintenant de la déviation n'' du sucre primitif des fruits acides et de la déviation n''_1 du sucre interverti produit par le sucre de canne. Mais l'état de saturation de la liqueur a changé par l'addition de l'acide chlorhydrique, et, pour en tenir compte, il faut remplacer la déviation observée n, par la déviation $\frac{10}{9}n$, qui aurait été observée si on n'avait pas été obligé, pour produire l'inversion, d'ajouter l'acide. On a évidem-

de maturité; mais elle se développe dans les fruits verts lorsque ceux-ci sont soumis à l'action de la chaleur; leur pectose se transformant en pectine sous l'influence des acides végétaux qu'ils renferment. On obtient encore de la pectine en faisant bouillir, avec de l'eau faiblement acidulée, la pulpe des carottes et des navets. Mais le procédé le plus simple pour préparer la pectine consiste à la retirer des fruits mûrs. On exprime, par exemple, à froid, la pulpe des poires mûres, et, après avoir filtré le jus, on y verse avec précaution de l'acide oxalique, qui précipite la chaux dont le jus renferme toujours une certaine quantité; puis une dissolution concentrée de tannin, qui précipite la matière albumineuse; enfin, on ajoute de l'alcool, qui précipite la pectine sous forme de longs filaments gélatineux. On lave cette pectine avec de l'alcool, et on la redissout dans l'eau; on la précipite de nouveau par l'alcool, et l'on répète ces dissolutions dans l'eau, et ces précipitations par l'alcool, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus, dans la liqueur, ni sucre, ni acide organique.

La pectine ainsi obtenue est une substance blanche, soluble dans l'eau, mais incristallisable; l'alcool la précipite en gelée d'une

ment, en admettant qu'une quantité de sucre de canne produisant une déviation n' à droite donne une quantité de sucre de fruits acides déviant de Kn' à gauche :

$$n = n' - n'', \qquad \frac{10}{9}n_1 = n'' + Kn'.$$

Ces deux équations suffisent pour déterminer les déviations inconnues n' et n'', d'après lesquelles on peut calculer les proportions des deux espèces de sucre. Le coefficient de proportionnalité K se détermine, une fois pour toutes, par une expérience d'épreuve, faite avec du sucre de canne cristallisé très-pur, à la température à laquelle on se propose d'effectuer les essais.

Si le sucre de canne était mêlé à du sucre de raisin ou à de la glucose, on observerait encore la rotation de la dissolution. Cette rotation n serait la somme des rotations séparées n' et n'' du sucre de canne et de la glucose. On ferait ensuite chauffer la liqueur avec $\frac{1}{10}$ de son volume d'acide chlorhydrique; le sucre de canne se changerait seul en sucre tournant à gauche, la glucose resterait inaltérée. Soit n' la rotation de la nouvelle liqueur dans un tube de même longueur, nous aurons pour déterminer les inconnues n', n'' les deux relations

$$n = n' + n'', \qquad \frac{10}{9}n_1 = n'' - Kn'.$$

Si la glucose était mélangée avec du sucre de fruits, le problème resterait indéterminé, parce qu'aucun de ces deux sucres ne peut être interverti dans son action sur le plan de polarisation.

Ces méthodes peuvent être employées, avec succès, pour doser, dans des dissolutions, plusieurs autres substances qui dévient le plan de polarisation, et pour étudier sur ces substances des phénomènes chimiques qui seraient difficilement abordables par nos méthodes chimiques ordinaires.

L'appareil que nous avons décrit est le plus simple que l'on puisse employer; mais il exige qu'on opère dans une chambre obscure. On a imaginé diverses autres constructions mobiles, qui permettent d'opérer avec la lumière d'une lampe, et d'obtenir néanmoins une précision suffisante pour les analyses techniques. Mais il suffit, pour notre but, d'avoir indiqué le principe de ces méthodes, et d'avoir fait entrevoir le parti qu'on peut en tirer dans un grand nombre de recherches chimiques.

dissolution aqueuse étendue, mais, lorsque cette dissolution est plus concentrée, le précipité prend la forme de longs filaments. La pectine est absolument neutre aux réactifs colorés, et ne se précipite pas par l'acétate neutre de plomb Le sous-acétate de plomb la précipite, au contraire, de ses dissolutions à l'état de combinaison avec l'oxyde de plomb. Elle n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée. Sa composition correspond à la formule $C^{64}H^{48}O^{64}$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures une dissolution aqueuse de pectine, elle se transforme en une nouvelle substance qu'on a appelée *parapectine*, et qui présente la même composition chimique que la pectine. La parapectine est une substance blanche, neutre aux réactifs colorés, très-soluble dans l'eau et incristallisable, insoluble dans l'alcool qui la précipite en gelée transparente; elle présente donc une grande ressemblance avec la pectine, mais elle s'en distingue en ce qu'elle précipite par l'acétate neutre de plomb. La parapectine, desséchée à 100°, a la même composition que la pectine. On peut donc admettre pour sa formule $C^{64}H^{48}O^{64}$. Elle donne deux combinaisons avec l'oxyde de plomb; on les obtient en précipitant ses dissolutions par l'acétate neutre et par le sous-acétate de plomb. Ces combinaisons ont pour formules

$$PbO.C^{64}H^{48}O^{64}.HO,$$
$$2PbO.C^{64}H^{46}O^{62}.$$

La parapectine, chauffée à l'ébullition avec des acides très-étendus, se change en une nouvelle modification isomérique, la *métapectine*. Celle-ci se distingue de la pectine et de la parapectine en ce qu'elle rougit sensiblement la teinture de tournesol, et qu'elle précipite par le chlorure de baryum; propriétés dont ne jouissent, ni la pectine, ni la parapectine. La métapectine est soluble dans l'eau, incristallisable; elle est précipitée par l'alcool, se combine avec les acides et forme des combinaisons solubles dans l'eau, mais précipitables par l'alcool.

La pectine, la parapectine et la métapectine, au contact des alcalis et des terres alcalines, se transforment en un acide insoluble, l'*acide pectique*.

§ 1340. Les parties végétales qui contiennent de la pectose, renferment simultanément un corps particulier, la *pectase*, qui exerce sur la pectine et ses isomères une action toute spéciale, analogue à celle que la levure de bière exerce sur les sucres et que nous étudierons plus loin. On peut séparer cette matière en précipitant par de l'alcool du jus de carottes nouvelles; après cette précipitation, la pectase est devenue insoluble dans l'eau, mais elle n'est pas modifiée dans son action sur la pectine.

La pectase jouit de la propriété remarquable de transformer, en peu de temps, la pectine en un corps gélatineux, insoluble dans l'eau froide, sans que ses éléments paraissent intervenir chimiquement dans cette transformation. Ce phénomène est appelé *fermentation pectique;* il est analogue aux autres phénomènes de fermentation que nous étudierons bientôt en détail. Cette réaction peut s'opérer à l'abri de l'air, et n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz; elle s'exécute surtout facilement à la température de 30°.

La pectase est incristallisable; abandonnée dans l'eau pendant 2 ou 3 jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissure et n'agit plus alors comme ferment pectique. Son action sur la pectine s'annule également lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps dans l'eau bouillante. La pectase existe dans les végétaux, tantôt dans sa modification soluble, tantôt à l'état insoluble; les carottes et les betteraves contiennent de la pectase soluble; les fruits acides la renferment, au contraire, dans sa modification insoluble.

§ 1341. Lorsqu'on introduit de la pectase dans une dissolution de pectine, celle-ci se transforme en un acide très-peu soluble dans l'eau froide, et qui se précipite à l'état gélatineux; c'est l'*acide pectosique*. On obtient également cet acide en faisant agir, à froid, sur la pectine, des dissolutions très-étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque ou de carbonates alcalins; il se forme alors des pectosates, dont on peut précipiter l'acide pectosique par un acide. Il est essentiel de ne pas employer des liqueurs alcalines plus concentrées et de ne pas les laisser agir trop longtemps, car l'acide pectosique se transformerait en un nouvel acide, l'*acide pectique*.

L'acide pectosique est gélatineux, presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante. La dissolution faite à chaud se prend en gelée par le refroidissement. Les pectosates sont gélatineux et incristallisables. Le pectosate de plomb a pour formule $2PbO.C^{32}H^{21}O^{29}$.

§ 1342. Si l'on prolonge suffisamment l'action de la pectase sur la pectine, celle-ci se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. La pectine subit également cette dernière transformation lorsqu'on la fait chauffer avec des dissolutions étendues d'alcalis, ou de carbonates alcalins, ou avec de la chaux et de la baryte. En traitant ces pectates par de l'acide chlorhydrique, on en précipite l'acide pectique.

On prépare ordinairement l'acide pectique avec les carottes ou les navets. A cet effet, on lave la pulpe de ces racines jusqu'à ce que les eaux sortent sans couleur et sans saveur, puis on les chauffe pendant $\frac{1}{4}$ d'heure avec une dissolution faible de carbonate de soude,

qui transforme la pectine en acide pectique, lequel forme un pectate de soude soluble. On sépare la liqueur et l'on y verse de l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide pectique impur à l'état de gelée. On le lave aussi complétement que possible, puis on le redissout dans l'ammoniaque; on porte la liqueur à l'ébullition, et l'on y verse quelques gouttes de sous-acétate de plomb, qui précipitent un peu d'acide pectique avec une petite quantité de matière albumineuse qui suit l'acide pectique avec beaucoup de persistance; on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique l'acide pectique qui est resté dans la dissolution.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et presque insoluble dans l'eau bouillante; il se distingue, sous ce dernier rapport, de l'acide pectosique qui se dissout, au contraire, en proportion notable dans l'eau chaude. L'acide pectique se dissout facilement dans les liqueurs alcalines, même les plus étendues. Les pectates alcalins et le pectate d'ammoniaque sont seuls solubles; tous les autres pectates sont insolubles et se précipitent en masses gélatineuses, très-volumineuses. Aucun pectate soluble ne cristallise; ils restent, après l'évaporation, sous forme de masses gommeuses. Il est très-difficile d'obtenir des sels définis; ceux qu'on obtient par double décomposition présentent des compositions très-variables, suivant celle du pectate soluble, et suivant les circonstances dans lesquelles la précipitation a lieu. La formule de l'acide pectique a été déduite de l'analyse du pectate de baryte obtenu en traitant, à l'abri de l'air et à froid, une dissolution de pectine par un grand excès d'eau de baryte; il se forme d'abord un précipité de pectosate de baryte qui, sous l'influence de l'excès de base, se change en pectate de baryte. Le sel, séché d'abord dans le vide, puis dans l'étuve à 120°, présente la composition :

$$2BaO.C^{32}H^{20}O^{28}.$$

Lorsqu'on fait bouillir, pendant longtemps, l'acide pectique dans l'eau, il finit par s'y dissoudre complétement, mais il est transformé alors en un nouvel acide soluble, l'*acide parapectique*. Les pectates, maintenus pendant longtemps à une température de 150°, se changent également en parapectates; on leur fait subir la même transformation lorsqu'on soumet leurs dissolutions à une ébullition prolongée.

L'acide parapectique est très-soluble dans l'eau et incristallisable; il exerce une réaction franchement acide sur les teintures colorées. Il forme des sels solubles avec la potasse, la soude et l'ammoniaque; les autres sels sont insolubles et se préparent par double

décomposition. Le parapectate de plomb, séché à 150°, a pour formule

$$2PbO.C^{24}H^{15}O^{21}.$$

§ 1343. Une dissolution de pectine, abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, devient fortement acide et perd la propriété de précipiter par l'alcool; elle contient alors un nouvel acide, l'*acide métapectique*. Cette transformation se fait beaucoup plus rapidement si la pectine est en présence de la pectose, ou de la pulpe des fruits verts. La pectine subit la même transformation, en très-peu de temps, souvent en quelques minutes, quand on la fait bouillir avec des acides étendus, ou avec des dissolutions alcalines un peu concentrées. Enfin, les acides pectique et parapectique se changent en acide métapectique quand on les fait bouillir avec des acides étendus; ils subissent même, à la longue, cette modification dans l'eau froide.

L'acide métapectique est très-soluble dans l'eau froide; il est incristallisable et forme, avec un grand nombre de bases, des sels solubles, mais qui ne cristallisent pas. Ses dissolutions ne précipitent pas par les eaux de chaux et de baryte, mais elles donnent des précipités avec le sous-acétate de plomb. On connaît deux métapectates de plomb qui ont pour formules

$$2PbO.C^{8}H^{5}O^{7} \text{ et } 3PbO.C^{8}H^{5}O^{7}.$$

L'acide métapectique est un acide aussi énergique que la plupart des acides que l'on rencontre dans les fruits.

Les acides parapectique et métapectique décomposent, à la température de l'ébullition, le tartrate double de potasse et de cuivre, et en précipitent de l'oxyde rouge de cuivre; ainsi, sous ce rapport, ils se comportent comme le sucre de raisin et comme le sucre tournant à gauche. Mais ces acides, comme tous les produits dérivés de la pectine, se distinguent des sucres en ce qu'ils n'exercent point d'action sur la lumière polarisée.

§ 1344. Nous avons réuni dans le tableau suivant la composition des diverses substances déduites de la pectose, en les écrivant d'une certaine manière qui fait voir les relations existant entre leurs formules.

	Formule de la substance libre.	Formule de la combinaison avec l'oxyde de plomb.
Pectose...........	inconnue	inconnue.
Pectine............	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	inconnue.
Parapectine........	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	$PbO.C^{64}H^{40}O^{56}.7HO$.
Métapectine........	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	$2PbO.C^{64}H^{40}O^{56}.4HO$.
Acide pectosique...	$C^{32}H^{20}O^{28}.3HO$	$2PbO.C^{32}H^{20}O^{28}.HO$.
Acide pectique......	$C^{32}H^{20}O^{28}.2HO$	$2PbO.C^{32}H^{20}O^{28}$.
Acide parapectique..	$C^{24}H^{15}O^{21}.2HO$	$2PbO.C^{24}H^{15}O^{21}$.
Acide métapectique.	$C^{8}H^{5}O^{7}.2HO$	$2PbO.C^{8}H^{5}O^{7}$.

D'après cette manière d'écrire les formules, on voit qu'elles sont toutes des multiples de la formule la plus simple $C^8H^5O^7$; nous négligeons toutefois certaines quantités d'hydrogène et d'oxygène que nous avons séparées des formules, comme si elles existaient à l'état d'eau. Si ces relations sont exactes, on peut dire que toutes ces substances dérivent de la première, la pectine, par de simples dédoublements moléculaires et par des séparations ou des absorptions d'eau. La pectine est une substance neutre ; à mesure qu'elle se modifie, elle acquiert des propriétés acides de plus en plus tranchées, et la dernière transformation est un acide aussi énergique que la plupart des acides de l'organisation végétale. Mais il convient de remarquer que l'établissement des formules des substances incristallisables, aussi mobiles que celles que nous venons d'étudier et dont les propriétés acides sont aussi peu caractérisées que pour les premières d'entre elles, présente de très-grandes difficultés, et qu'il ne faut pas attacher à ces rapprochements une importance trop absolue.

§ 1345. Les transformations successives que la pectose subit sous l'influence de la pectase et des acides expliquent très-bien les modifications que cette substance éprouve pendant la maturation des fruits, et pendant leur cuisson qui donne des gelées. Nous ne nous occuperons pour le moment que de la formation des gelées.

Les gelées végétales sont dues quelquefois à la transformation de la pectose ou de la pectine en acide pectique sous l'influence de la pectase ; mais, le plus souvent, cette transformation s'arrête à l'acide pectosique, car les gelées disparaissent ordinairement quand on les chauffe jusqu'à 100°, ce qui s'explique, puisque l'acide pectosique entre alors en dissolution. Le suc sirupeux se prend de nouveau en gelée, par le refroidissement, à cause de la nouvelle séparation de l'acide pectosique gélatineux. Il faut admettre que, sous l'influence de la chaleur et des acides végétaux qui existent dans la pulpe, la pectose se transforme d'abord en pectine, et que celle-ci, sous l'influence de la pectase, se transforme en acide pectosique, qu'elle peut même se changer en acide pectique si l'action de la pectase se prolonge plus longtemps. Il est important d'élever la température lentement, car si l'on soumettait brusquement le fruit à la température de 100°, on paralyserait l'action de la pectase, et celle-ci ne pourrait plus produire la fermentation pectique. C'est ce qui arrive quand on veut faire des conserves de fruits ; on les plonge seulement pendant quelques instants dans de l'eau bouillante, et l'on rend ainsi la pectase inactive.

Mannite, $C^6H^7O^6$.

§ 1346. La mannite est une substance très-répandue dans l'organisation végétale ; elle se trouve surtout dans la manne, qui en renferme jusqu'à 60 pour 100. La manne est le suc desséché qui s'écoule, naturellement, de certaines espèces de frênes du midi de l'Europe. On en extrait facilement la mannite en faisant bouillir la manne avec de l'alcool concentré, qui dissout la mannite et l'abandonne de nouveau par le refroidissement. La mannite existe aussi dans les oignons, les asperges, le céleri, les champignons. Le suc qu'on extrait de ces végétaux renferme la mannite avec du sucre et d'autres substances végétales solubles; on commence par détruire le sucre par la fermentation, laquelle n'altère pas la mannite; puis on évapore la liqueur à sec et l'on reprend par l'alcool bouillant, qui dissout la mannite. Le suc de betterave renferme aussi beaucoup de mannite après qu'on l'a laissé fermenter ; on évapore ce suc jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on reprend par l'alcool pour dissoudre la mannite.

La mannite, cristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme de longs cristaux aiguillés ; elle se dissout dans 5 parties d'eau froide, et dans une quantité plus petite d'eau bouillante ; sa dissolution aqueuse, abandonnée à une évaporation lente, donne des cristaux prismatiques plus gros et déterminables. Chauffée un peu au-dessus de 100°, la mannite fond en un liquide incolore qui prend, par le refroidissement, une texture cristalline. Si on la chauffe davantage, elle se décompose et donne des produits analogues à ceux que fournissent les sucres.

La mannite se distingue des sucres, en ce qu'elle n'exerce pas de pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée ; elle ne donne pas de sucre tournant à gauche quand on la traite par les acides, et elle ne fermente pas au contact du ferment des matières sucrées. L'acide azotique fumant la transforme en une matière explosible, analogue à celles que produisent, dans les mêmes circonstances, le ligneux, l'amidon et les sucres. L'acide azotique du commerce donne, à chaud, de l'acide oxysaccharique et de l'acide oxalique. La formule admise pour la mannite est $C^6H^7O^6$, mais il est possible que cette formule doive être doublée ou triplée.

La mannite se combine avec l'oxyde de plomb lorsqu'on en verse une dissolution aqueuse très-concentrée dans une dissolution chaude d'acétate de plomb ammoniacal ; la combinaison se sépare, par le refroidissement, sous forme de petites lamelles cristallines, qui ont pour formule $2PbO.C^6H^5O^4$. La composition de ce produit semble prouver que l'on doit écrire la formule de la mannite $C^6H^5O^4.2HO$.

Sorbine, $C^{12}H^{12}4HO$.

§ 1346 *bis*. La sorbine est une substance de saveur sucrée, que l'on trouve dans le suc fermenté des baies du sorbier des oiseaux. Pour la préparer, on écrase les baies de sorbier cueillies vers la fin de septembre, et l'on filtre le suc à travers un linge. Ce suc est abandonné à lui-même dans des terrines pendant 12 à 15 mois. Il s'y développe des dépôts et des végétations que l'on sépare. La liqueur, évaporée à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne des cristaux d'un brun foncé. On redissout ces cristaux, on décolore la liqueur par le noir animal, et, par l'évaporation, on obtient des cristaux très-nets de sorbine pure.

La sorbine est incolore, d'une saveur aussi sucrée que celle du sucre de canne. Elle dévie à gauche le plan de polarisation d'un rayon de lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire est de 36°. La composition de la sorbine, séchée à 100°, correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$; celle de la sorbine cristallisée correspond à $C^{12}H^{16}O^{16}$. Par ce mode de composition, la sorbine se place parmi les sucres.

L'eau dissout à peu près le double de son poids de sorbine; l'alcool bouillant n'en dissout, au contraire, que des quantités très-minimes, qui se déposent par le refroidissement. La sorbine ne fermente pas avec la levure de bière. L'acide sulfurique faible ne lui fait subir aucune altération, même à la température de l'ébullition, et ne la rend pas fermentescible. L'acide azotique, chauffé avec la sorbine, produit beaucoup d'acide oxalique.

La sorbine forme des combinaisons cristallisables avec le sel marin.

PRODUITS DE L'ACTION DES ACIDES SUR LE LIGNEUX, LA CELLULOSE, LA MATIÈRE AMYLACÉE, ET LES SUCRES.

Action des acides étendus sur l'amidon.

Dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1347. Nous avons dit (§ 1326) que la fécule, bouillie pendant quelque temps avec de l'eau à laquelle on a ajouté quelques centièmes d'acide sulfuriqne, ne tarde pas à se dissoudre complétement: elle se change d'abord en une matière qui ressemble beaucoup à la gomme arabique par son aspect et par celui de sa dissolution, puis, si l'on continue l'ébullition, elle se change en un sucre déviant à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. Le premier

produit de la transformation de la matière amylacée à reçu le nom de *dextrine*, à cause de la propriété qu'il possède de dévier la lumière polarisée vers la droite plus fortement que toute autre substance jusqu'ici connue. La dextrine présente la même composition élémentaire que la matière amylacée; cette transformation n'est donc qu'une désagrégation; l'acide sulfurique, sous l'influence duquel elle a eu lieu, se retrouve en entier dans la liqueur.

La dextrine est très-soluble dans l'eau, elle se dissout également dans l'alcool étendu, mais elle est insoluble dans l'alcool absolu. Comme elle ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'alcool concentré, qui dissout, en proportion beaucoup plus considérable, le sucre tournant à gauche et le sucre grenu ou sucre de raisin, on emploie souvent ce dissolvant pour enlever à la dextrine ces sucres avec lesquels elle est ordinairement mélangée quand on la prépare par le procédé que nous venons d'indiquer. La dextrine, séparée de ses dissolutions par l'évaporation, reste sous forme d'une substance incolore, transparente, sans aucune apparence de cristallisation, et qui présente une grande ressemblance avec la gomme arabique, en possédant toutefois un pouvoir rotatoire de sens opposé. La dextrine, chauffée avec de l'acide azotique du commerce, donne de l'acide oxalique, mais pas d'acide mucique, ce qui la distingue chimiquement des gommes. L'iode ne colore pas les dissolutions de dextrine, de sorte que ce réactif permet de reconnaître très-facilement le moment où la transformation de la matière amylacée est complète, et de suivre l'action de l'acide sulfurique dans la préparation que nous venons d'indiquer. Si l'on prend une petite quantité de la liqueur chaude, mais avant l'ébullition, et qu'on y verse quelques gouttes d'une dissolution aqueuse d'iode, on obtient une belle coloration bleu indigo qui appartient à la matière amylacée pure; si l'on répète cette expérience quelque temps après, l'iode produit une coloration violette; plus tard, une couleur pourprée ou rougeâtre; enfin, l'on finit par ne plus obtenir de coloration, ou seulement la couleur jaunâtre qui est propre à la dissolution aqueuse d'iode. Mais, si l'on attend jusqu'à ce moment, une portion de la dextrine formée a ordinairement subi une transformation plus avancée, et s'est changée en sucre tournant à droite, mais dont le pouvoir rotatoire est moindre que le sien.

Les dissolutions de dextrine possèdent quelques propriétés des dissolutions de gomme, et elles peuvent remplacer celles-ci dans plusieurs applications techniques. Comme le prix des gommes est beaucoup plus élevé que celui des fécules, la fabrication de la dextrine a pris depuis quelques années un grand développement.

On emploie dans l'industrie divers procédés pour transformer la fécule de pomme de terre, plus ou moins complétement, en dextrine.

La méthode la plus ancienne, mais encore en usage aujourd'hui, consiste à chauffer la fécule à une température de 210° environ; la fécule se désagrége alors, et se change en dextrine. La fécule sèche est étendue, en couches de 3 à 4 centimètres d'épaisseur, sur des tablettes en tôle disposées dans un four chauffé par une circulation régulière d'air chaud; on veille à ce que la température ne dépasse pas 210°.

Le produit ainsi obtenu porte le nom de *fécule torréfiée* ou de *leïocomme;* il présente l'aspect pulvérulent de la fécule, mais il a pris une couleur légèrement jaunâtre, qui tient à une décomposition plus avancée.

Un autre procédé consiste à mouiller 1000 kilogr. de fécule avec 300 kilogr. d'eau, auxquels on a ajouté 2 kilogr. d'acide azotique; on laisse la matière sécher spontanément, puis on la chauffe pendant 1 ou 2 heures dans une étuve à 100° ou 110°; la transformation est alors complète, et l'acide s'est évaporé.

§ 1348. *Diastase.* — Il existe dans le germe qui se développe sur les céréales et sur les tubercules, une matière azotée particulière, la *diastase*, qui jouit de la propriété de transformer des quantités considérables de fécule en dextrine, et même en sucre lorsque son action se prolonge suffisamment. Cette matière paraît se former au moment de la germination, probablement aux dépens des matières albumineuses contenues dans la graine; elle réside à l'origine même du germe et des pousses du tubercule; son rôle paraît être, dans l'économie végétale, de désagréger la matière amylacée, de la transformer en une substance soluble isomérique, que les forces vitales transforment ensuite en d'autres matières isomériques, mais insolubles, telles que la cellulose qui doit constituer la charpente du nouveau végétal.

On extrait ordinairement la diastase de l'orge germée. A cet effet, on réduit le grain en poudre, puis on le fait digérer dans de l'eau à 25 ou 30°. Après plusieurs heures, on exprime la pâte dans un linge, et l'on filtre. Le liquide renferme la diastase en dissolution et peut servir immédiatement à opérer la dissolution de l'amidon. Si l'on veut en séparer le principe actif, il faut le chauffer à 75°, température qui n'altère pas la diastase, mais à laquelle se coagule une matière albuminoïde que l'on sépare. On verse alors de l'alcool anhydre dans la liqueur, tant qu'il se forme un précipité; la diastase se précipite en flocons; on la redissout dans l'eau et on la précipite

de nouveau par l'alcool. La matière, desséchée dans le vide, est blanche, amorphe, soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, mais insoluble dans l'alcool concentré. La dissolution aqueuse est neutre et sans saveur; elle ne précipite pas par l'acétate de plomb. La diastase se conserve longtemps à l'état sec, mais elle se putréfie promptement quand elle est humide. Une chaleur de 100° lui ôte toute son action sur l'amidon. Cette action est très-énergique, car il suffit de 1 partie de diastase pour transformer en dextrine, puis en sucre, 2000 parties de fécule; pour produire le même effet, il faudrait un poids 30 fois plus considérable d'acide sulfurique. A cause de cette faible proportion de diastase, il est impossible d'admettre qu'il se passe une réaction chimique ordinaire; le phénomène doit plutôt être assimilé à ces actions mystérieuses, que l'on a appelées *actions de contact*, et dont nous avons vu plusieurs exemples dans la chimie minérale; on peut encore le comparer à d'autres phénomènes, aussi incomplétement expliqués, que l'on désigne sous le nom de *fermentation*, et dont nous avons rencontré le premier exemple dans l'action de la pectase sur la pectine.

C'est aux températures comprises entre 65° et 75° que la diastase paraît exercer les effets les plus énergiques; à une température plus élevée, ils cessent. A 0°, la diastase transforme encore l'amidon en dextrine et en sucre, mais à —12°, il ne se forme plus que de la dextrine. La diastase n'exerce d'ailleurs aucune action, ni sur la cellulose, ni sur le ligneux, ni même sur le sucre de canne, qui est si facilement transformé par les acides étendus.

On utilise également, dans les arts, cette action de la diastase pour obtenir de la dextrine plus ou moins sucrée. On opère la transformation dans une chaudière à double enveloppe, dans laquelle on fait circuler de la vapeur. On délaye dans l'eau de l'orge germée, réduite en farine, et que l'on nomme *malt;* on chauffe l'eau à 75° et on y délaye la fécule par petites portions, à mesure qu'elle se liquéfie. On surveille l'opération, en essayant de temps en temps la liqueur avec la dissolution aqueuse d'iode, et l'on s'arrête quand celle-ci produit une couleur vineuse. Il faut alors paralyser promptement l'action de la diastase, sans quoi il se formerait beaucoup de sucre; on y parvient en chauffant rapidement la liqueur à 100°, au moyen de la vapeur qu'on y fait passer immédiatement. On la décante alors, et on l'évapore à consistance sirupeuse.

La dextrine, ainsi préparée, est employée dans la boulangerie de luxe, ou pour la fabrication de la bière, du cidre, de l'alcool et de diverses autres liqueurs alcooliques; celle qui provient de la fécule

torréfiée, ou de l'action des acides, est employée pour l'apprêtage des toiles, l'épaississage des mordants dans la teinture et des couleurs dans les impressions sur toile, pour les papiers peints, l'encollage du papier, etc., etc. On s'en est servi également, dans ces derniers temps, en chirurgie, pour confectionner des bandes agglutinatives à l'aide desquelles on fixe des appareils inamovibles dans le traitement des fractures; on enduit des bandes de toile d'une préparation de dextrine, obtenue en délayant 100 grammes de dextrine dans 50 grammes d'eau-de-vie camphrée, en y ajoutant, quelques minutes après, 40 grammes d'eau. Les bandelettes, enduites de ce liquide mucilagineux, sont enroulées autour du membre dont elles prennent exactement la forme, et l'appareil devient rigide lorsque la dextrine s'est desséchée. On l'enlève d'ailleurs facilement quand cela devient nécessaire, en ramollissant la dextrine avec un peu d'eau tiède.

Glucose, $C^{12}H^{14}O^{14}$.

§ 1349. Si l'on prolonge l'action de la diastase, ou celle des acides, sur l'amidon, on transforme en sucre la dextrine qui se produit d'abord. La dissolution, évaporée, se prend en une masse cristalline semblable à celle que forme le sucre de raisin. On donne à ce sucre le nom de *glucose*, et l'on admet généralement son identité complète avec le sucre de raisin. Dans cette transformation, la matière amylacée $C^{12}H^{10}O^{10}$ fixe 4 éq. d'eau pour constituer la glucose $C^{12}H^{14}O^{14}$. Il est important de remarquer que le sucre de canne, par sa composition $C^{12}H^{11}O^{11}$, est intermédiaire entre ces deux substances; mais on n'est pas parvenu jusqu'à présent à arrêter la fixation de l'eau à 1 éq., ce qui aurait un intérêt commercial énorme, si toutefois le produit intermédiaire était du sucre de canne, car ce dernier produit a beaucoup plus de valeur que la glucose.

La glucose se trouve dans le commerce sous trois formes différentes : le sirop de fécule, la glucose en masse, et la glucose granulée.

On opère ordinairement la saccharification par de l'acide sulfurique, étendu de 33 fois son poids d'eau, et chauffé à une température un peu supérieure à 100°. L'opération se fait dans de grandes cuves en bois sur le fond desquelles circule un tube de plomb contourné, percé d'un grand nombre de petites ouvertures. Ce tube peut être mis, à volonté, en communication avec un générateur de vapeur à haute pression qui laisse échapper la vapeur directement dans l'eau de la cuve. Celle ci est emplie, aux $\frac{2}{3}$, d'eau acidulée, que l'on porte rapidement à 100°. On y fait arriver lentement la

fécule préalablement délayée dans de l'eau; 30 à 40 minutes après la dernière addition de fécule, la conversion en sucre est complète. Pour s'en assurer, on prend quelques gouttes de la liqueur sur une assiette, on la laisse refroidir, puis on y verse un peu de dissolution d'iode; celle-ci ne doit pas produire de coloration. Quand ce résultat est obtenu, on arrête l'arrivée de la vapeur, et l'on sature l'acide par de la craie pulvérisée; cette craie doit être jetée dans la cuve par petites quantités, pour éviter que l'effervescence produite ne fasse déborder le liquide. On s'assure à l'aide du tournesol du moment où la saturation est complète. La liqueur, abandonnée au repos pendant 12 heures, est décantée, puis filtrée sur du noir animal, qui la décolore. On l'évapore ensuite pour l'amener au degré de concentration où l'on demande le sirop de dextrine. Si l'on veut de la glucose solide, on concentre le sirop jusqu'à ce qu'il marque 40 ou 42° Baumé; puis, lorsqu'il est suffisamment refroidi, on le fait couler dans des barriques, où il se solidifie. Pour l'obtenir en grains, on évapore le sirop jusqu'à 32° seulement, puis on le fait couler dans des réservoirs où on le refroidit le plus rapidement possible. Au bout de 24 heures de séjour dans ces réservoirs, où il se dépose des sels calcaires, on dirige le sirop refroidi dans des tonneaux dont le fond est percé de petits trous bouchés avec des clavettes; on évite la fermentation en versant dans chaque tonneau 2 décilitres d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. La cristallisation ne commence qu'au bout de 8 jours; lorsque la masse s'est solidifiée aux $\frac{7}{8}$, on retire les chevilles, et le liquide s'écoule. On dessèche ensuite les cristaux sur des plaques absorbantes de plâtre, dans un séchoir dont la température ne doit pas s'élever à plus de 25°, afin d'éviter l'agglomération des grains. La glucose en grains ne se fabrique guère que pour être mélangée frauduleusement aux cassonades.

La glucose en sirop, ou en masse, est utilisée pour la fabrication de la bière, de l'alcool et pour l'amélioration des vins de qualité inférieure.

Action des acides sur les sucres.

§ 1350. Nous avons vu que le sucre de canne se transforme facilement, par l'ébullition avec des acides, en sucre tournant à gauche, lequel se modifie lui-même, à la longue, et se sépare de ses dissolutions, à l'état de sucre de raisin ou glucose. Si l'on prolonge l'action des acides, et, surtout, si on les fait agir dans un état de plus grande concentration, on obtient des réactions beaucoup plus

complexes. Il est clair, d'ailleurs, que le sucre de fruits et la glucose doivent donner les mêmes produits.

Si l'on dissout 100 parties de sucre de canne dans 300 parties d'eau, auxquelles on ajoute 30 parties d'acide sulfurique, et que l'on chauffe la liqueur, on ne tarde pas à la voir se colorer en brun. Les nouveaux produits qui se forment sont différents suivant la température à laquelle on maintient la liqueur. Si l'on fait l'expérience dans une cornue communiquant avec un récipient dans lequel on fait le vide, la liqueur entre en ébullition à une température peu élevée; si l'on arrête l'expérience après qu'une partie de l'eau a distillé, on trouve dans le résidu de l'acide glucique, en quantité d'autant plus grande qu'on a prolongé l'action davantage, et une petite quantité d'acide apoglucique. Si, au contraire, on fait bouillir la liqueur, sous la pression de l'atmosphère, après avoir préalablement rempli l'appareil d'acide carbonique ou de gaz hydrogène, afin que l'oxygène de l'air ne puisse pas intervenir dans la réaction, la liqueur devient brune et dépose bientôt des flocons noirs, formés par le mélange de deux nouvelles substances, l'*ulmine* et l'*acide ulmique*. On sépare ces substances au moyen de la potasse qui forme avec l'acide ulmique un sel soluble, tandis que l'ulmine reste à l'état isolé. L'ulmine, séchée à 140°, a pour formule $C^{40}H^{16}O^{14}$. La dissolution d'ulmate de potasse, qui est d'un rouge foncé, laisse déposer, quand on la sature par un acide, de l'acide ulmique sous forme d'un précipité noir gélatineux. Cet acide se dissout un peu dans l'eau pure, mais il ne se dissout pas dans l'eau acidulée ou chargée de sels. L'acide ulmique, desséché à 140°, présente la même composition que l'ulmine, mais à 195° il perd 2 éq. d'eau sans s'altérer, et il a alors pour formule $C^{40}H^{14}O^{12}$. L'acide desséché à 140° est donc un hydrate $C^{40}H^{14}O^{12}+2HO$. En dissolvant l'acide ulmique dans l'ammoniaque, on obtient un sel soluble qui a pour formule $(AzH^{3}.HO).C^{40}H^{14}O^{12}$. En versant dans une dissolution d'ulmate d'ammoniaque des sels métalliques solubles, on obtient des précipités, mais ce sont des ulmates doubles ammoniacaux. Ainsi, le précipité que donne l'azotate d'argent a pour formule

$$(AzH^{3}.HO).C^{40}H^{14}O^{12}+AgO.C^{40}H^{14}O^{12}.$$

L'eau qui a passé à la distillation pendant l'ébullition du sucre avec l'acide sulfurique renferme une certaine quantité d'acide formique $C^{2}HO^{3}.HO$; la production de cet acide riche en oxygène explique comment le sucre, dans lequel l'oxygène et l'hydrogène se trouvent en proportions convenables pour former de l'eau, donne, dans cette réaction, des substances où l'hydrogène domine. Si l'on

n'évite pas le contact de l'air dans cette expérience, ou mieux, si l'on fait l'ébullition dans des vases de verre, l'ulmine et l'acide ulmique subissent de nouvelles transformations, qui, pour être complètes, exigent une action prolongée de l'acide sulfurique qu'on laisse concentrer davantage par l'évaporation; il se forme deux substances noires, l'*humine* et l'*acide humique*, que l'on sépare par la potasse qui dissout la dernière. L'humine a pour formule $C^{40}H^{15}O^{15}$, et l'acide humique $C^{40}H^{12}O^{12}$. Ces substances dérivent donc de l'ulmine et de l'acide ulmique par voie d'oxydation. L'acide humique hydraté a pour formule $C^{40}H^{15}O^{15}$; il est donc isomère avec l'humine, mais il perd 3 éq. d'eau par la chaleur, de sorte que sa formule doit être écrite $C^{40}H^{12}O^{12}+3HO$. L'humate d'argent, desséché à 100°, a, en effet, pour formule $AgO.C^{40}H^{12}O^{12}$.

Lorsqu'on prolonge longtemps l'action des acides, et surtout lorsqu'on fait bouillir l'humine et l'acide humique avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage encore de l'acide formique, et l'on obtient une substance noire qui, desséchée à 145°, a une composition correspondant à $C^{34}H^{13}O^{9}$. La même substance se forme lorsqu'on fait bouillir l'humine et l'acide humique avec une dissolution concentrée de potasse caustique, et que l'on chauffe le résidu de l'évaporation jusque vers 300°. Lorsqu'on prolonge l'action de la potasse caustique, tout en élevant la température de plus en plus, il se forme, successivement, deux nouvelles substances insolubles dans la potasse; la première a pour formule $C^{34}H^{10}O^{6}$, et la seconde $C^{34}H^{7}O^{3}$. En comparant les formules de ces composés successifs, on reconnaît que la potasse détermine, incessamment, la séparation de nouvelles quantités d'eau.

Action de l'acide sulfurique sur la cellulose.

§ 1351. La cellulose se dissout facilement à froid dans de l'acide sulfurique concentré; elle se change d'abord en dextrine, puis en glucose. L'expérience se fait en arrosant 2 parties de vieux linge ou de vieux papier avec 3 parties d'acide sulfurique concentré; on laisse dans une capsule digérer le mélange pendant plusieurs heures, puis on reprend par l'eau la matière gommeuse, qui est restée parfaitement incolore. On sature alors l'acide sulfurique par le carbonate de baryte, et l'on filtre; la liqueur renferme de la dextrine et une très-petite quantité d'un sel de baryte soluble, formé par un acide particulier renfermant de l'acide sulfurique. Si l'on fait, au contraire, bouillir avec de l'eau, pendant plusieurs heures, la matière de la capsule, la dextrine se change complétement en glucose, et

l'on peut retirer de ce sucre un poids plus considérable que celui du linge qui a été soumis à l'expérience. Ce dernier résultat s'explique par les formules des deux substances; la formule de la cellulose est $C^{12}H^{10}O^{10}$, celle de la glucose est $C^{12}H^{14}O^{14}$; la cellulose se combine donc avec de l'eau pour se changer en glucose.

L'amidon, l'inuline, les gommes se dissolvent de même, à froid, dans l'acide sulfurique concentré, et se transforment dans des produits analogues à ceux que donne la cellulose.

Action de l'acide azotique sur la cellulose, la matière amylacée, la dextrine et les sucres.

§ 1352. L'acide azotique concentré du commerce agit vivement, à chaud, sur toutes ces substances; il les dissout d'abord, puis il se dégage des vapeurs nitreuses; si l'on prolonge suffisamment l'opération, on ne trouve dans la liqueur que de l'acide oxalique mélangé avec l'excès d'acide azotique; nous avons vu (§ 259) que c'était un procédé de préparation de l'acide oxalique. Mais, si l'on emploie l'acide azotique plus étendu, et si l'on chauffe au bain-marie, il se forme d'abord un nouvel acide que l'on a appelé *acide oxysaccharique* et quelquefois *acide oxalhydrique*. La meilleure manière de préparer cet acide consiste à chauffer au bain-marie 1 partie de sucre de canne, dissous dans beaucoup d'eau, avec 2 parties d'acide azotique. Lorsque le dégagement des vapeurs nitreuses s'arrête, on sature la liqueur avec de la craie, on la filtre pour séparer un dépôt d'oxalate de chaux et de craie en excès, puis on y verse de l'acétate de plomb, qui donne un précipité blanc d'oxysaccharate de plomb. On met ce précipité en suspension dans l'eau, et on le décompose par un courant de gaz acide sulfhydrique; du sulfure de plomb se précipite, et l'acide oxysaccharique reste seul dans la liqueur. On sépare celle-ci en deux parties égales, on sature exactement l'une d'elles par du carbonate de potasse, puis on y verse l'autre moitié : on forme ainsi du bioxysaccharate de potasse, sel qui cristallise facilement et que l'on purifie par plusieurs cristallisations successives. Au moyen de ce sel de potasse, il est facile de préparer l'acide oxysaccharique, en le précipitant de nouveau par l'acétate de plomb, et décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'acide oxysaccharique est très-soluble dans l'eau et n'a pas été obtenu cristallisé.

Le bioxysaccharate de potasse se dissout dans 4 parties d'eau bouillante, mais il est très-peu soluble dans l'eau froide; sa formule est $(KO+HO).C^{12}H^{8}O^{7}$.

L'oxysaccharate de zinc a pour formule $2ZnO.C^{12}H^{8}O^{7}$. Ainsi, cet acide est bibasique (§ 1266).

L'acide azotique concentré change facilement l'acide oxysaccharique en acides oxalique et carbonique.

§ 1353. L'acide azotique monohydraté exerce, à froid, sur la cellulose, l'amidon et les sucres, une action très-différente de celle que produit, à chaud, le même acide plus étendu; il se forme des matières insolubles, éminemment explosibles et qui se transforment subitement en un volume gazeux 600 ou 800 fois plus considérable qu'eux. On s'est beaucoup occupé de ces produits depuis quelques années, parce qu'on avait pensé qu'ils pourraient remplacer, avec avantage, la poudre à canon.

Lorsqu'on plonge, pendant 12 à 15 minutes, du coton dans de l'acide azotique monohydraté, la matière ne change pas de forme, mais elle fixe une certaine quantité d'acide azotique. Si on la lave à grande eau, et qu'on la sèche avec précaution, on obtient une matière conservant l'aspect du coton, mais qui déflagre subitement à l'approche d'un charbon allumé. On a donné à cette matière le nom de *coton-poudre*, de *coton azotique* et de *pyroxyle*. Sa composition, d'après les analyses qui méritent le plus de confiance, correspond à la formule $C^{24}H^{17}O^{17}.5AzO^{5}$; 2 équivalents de cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ ont donc perdu 3 éq. d'eau et gagné 5 éq. d'acide azotique.

Le pyroxyle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique; il se dissout en très-petite quantité dans l'éther pur; mais une proportion plus notable se dissout dans de l'éther auquel on a ajouté quelques centièmes d'alcool; il se dissout aussi en petite quantité dans l'éther acétique. Lorsqu'il est convenablement préparé, le pyroxyle fulmine à une température d'environ 170°, et donne un mélange d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'azote et de vapeur d'eau.

Le chanvre, le lin, le linge, le papier, et, en général, toutes les matières composées de cellulose donnent des produits analogues, mais leur inflammabilité et leur pouvoir balistique ne sont pas les mêmes; cela tient, sans aucun doute, aux différences de cohésion que la cellulose présente dans la substance primitive. L'amidon donne un produit semblable, que l'on a distingué sous le nom d'*amidon azotique* ou de *pyroxam*, et qui paraît présenter la même composition chimique que le pyroxyle. Mais le pyroxam s'altère spontanément, surtout dans l'air humide.

On a reconnu que l'acide azotique monohydraté pur pouvait être remplacé avec avantage, sous le rapport de l'économie et de la qualité des produits, par un mélange de 1 éq. (700,0) d'acide azotique

monohydraté et de 1 éq. (625) d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est préparé à l'avance, afin qu'il soit bien froid au moment où l'on en fait usage. On y plonge entièrement le coton ; après 15 ou 20 minutes on le retire, on le presse avec une spatule de verre pour en exprimer la plus grande quantité possible de liquide, on le lave à grande eau, à plusieurs reprises, et on le fait sécher avec précaution dans des étuves où la température ne doit pas atteindre 100°. La liqueur azotique peut servir pour plusieurs préparations, mais il faut avoir soin d'y ajouter de temps en temps un peu d'acide sulfurique concentré, qui se combine avec l'eau abondonnée par le coton. La préparation du papier azotique est tout à fait semblable.

Le coton-poudre, employé dans les fusils, donne à la balle la même vitesse initiale qu'un poids de poudre 4 fois plus considérable; il a l'avantage de se brûler complétement et de ne pas laisser, comme la poudre, un résidu qui finit par encrasser l'arme, et nuit beaucoup à la précision du tir. Le coton-poudre est d'un transport moins coûteux que la poudre, puisqu'il en faut un poids 4 fois moindre ; il n'est pas susceptible de s'altérer, comme la poudre, pendant le transport et par l'humidité. Mais ces avantages sont plus que compensés par de grands inconvénients qui ont fait renoncer à son emploi dans les armes de guerre, après des essais nombreux faits dans différents pays. Le principal de ces inconvénients est que le coton-poudre est une *poudre brisante* (§ 624) ; il fait souvent éclater les armes, et, dans tous les cas, les fatigue beaucoup plus que la poudre ordinaire. Son prix de revient est 6 fois plus élevé que celui de la poudre. Enfin, sa fabrication en grand a occasionné plusieurs accidents graves ; mais ceux-ci seraient, peut-être, faciles à éviter dans une fabrication régularisée.

Les expériences comparatives que l'on a faites dans les mines avec le coton-poudre et la poudre de mine, ont donné une grande supériorité à la première de ces matières ; on a reconnu que la force explosive du pyroxyle était environ 4 fois plus grande que celle de la poudre de mine, et qu'on obtenait des effets encore plus considérables, et surtout une grande économie, en ajoutant au pyroxyle les 8 dixièmes de son poids d'azotate de potasse. Mais ce nouveau mélange lui-même, à égalité d'effet, revient encore beaucoup plus cher que la poudre ; il est douteux que, dans l'état actuel des choses, ces nouveaux produits fulminants reçoivent une application étendue.

§ 1354. La solution du pyroxyle dans l'éther abandonne, par évaporation, une matière transparente, insoluble dans l'eau, qui adhère fortement aux corps sur lesquels on a appliqué la dissolution éthérée. On a fait une application heureuse, dans la chirurgie, de cette ma-

tière ; on l'appelle *collodion*. Pour la préparer, on modifie un peu le procédé que nous avons décrit pour la fabrication du pyroxyle balistique; on plonge le coton dans un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et de 2 parties d'azotate de potasse, on laisse agir pendant 1 ou 2 heures, puis on lave à grande eau et l'on sèche comme à l'ordinaire. On traite le produit par de l'éther contenant 6 à 8 centièmes d'alcool, qui en dissout une partie. La dissolution sirupeuse, étendue à plusieurs couches, sur la peau, laisse, après l'évaporation de l'éther, une pellicule imperméable, insoluble dans l'eau, assez adhérente pour remplacer avec avantage les taffetas gommés appelés communément *taffetas d'Angleterre*.

Le collodion a acquis, dans ces derniers temps, une grande importance par son application à la photographie. Une dissolution de collodion, chargée d'iodure d'argent, et appliquée sur une plaque de verre, constitue un milieu extrêmement sensible à la radiation lumineuse, sur lequel on peut obtenir, avec une grande rapidité, des images remarquables par la finesse de leurs contours et de leurs modelés. Voici comment on prépare ordinairement ce collodion photographique.

On mêle, intimement, dans une capsule de porcelaine, 50 gr. d'azotate de potasse pulvérisé très-fin, et 100 gr. d'acide sulfurique concentré. On y ajoute immédiatement 5 gr. de coton, et on agite le mélange avec un pilon pour obtenir une imbibition complète. La réaction est très-vive; des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance. Au bout de $\frac{1}{4}$ heure, la réaction est terminée et le mélange s'est pris en masse. On dissout alors les matières salines par l'eau, et on lave le coton azotique jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus la moindre réaction acide. Ce coton est ensuite séché à l'air.

On traite $0^{gr},6$ de coton azotique par $60^{c.c}$ d'éther ordinaire; la dissolution est à peu près complète quand le coton a été bien préparé. D'un autre côté, on dissout $0^{gr},5$ d'iodure de potassium dans $40^{c.c}$ d'alcool à 36°. Le mélange des deux liqueurs donne le collodion photographique; on le clarifie par décantation *.

* La glace sur laquelle on veut appliquer la couche sensible doit avoir été bien nettoyée; au moment de s'en servir, on la frotte avec un tampon de coton imbibé d'alcool. Cette glace étant maintenue horizontalement par un de ses angles, on verse au milieu une quantité de collodion suffisante pour qu'en inclinant légèrement la glace, le liquide la recouvre complétement; puis, inclinant brusquement la plaque, et engageant l'un de ses angles dans le goulot du flacon qui renferme le collodion, on fait écouler l'excédant du liquide. La couche de collodion se solidifie promptement par évaporation. Pour éviter les rides, on imprime vivement à la plaque de petits mouvements oscillatoires dans son plan, sans que l'angle quitte le goulot. Aussitôt que l'écoulement s'arrête, on enlève la dernière goutte adhérente,

Action de l'acide azotique sur les gommes.

Acide mucique, $C^6H^4O^7.HO$.

§ 1355. Les gommes, traitées à chaud par l'acide azotique du commerce (§ 1330), donnent, outre l'acide oxalique et l'acide carbonique, un autre acide, l'*acide mucique*, qui est très-peu soluble dans l'eau froide ; nous avons dit que la production de cet acide permettait de faire une distinction facile entre les gommes, la matière amylacée, la dextrine, et les principes mucilagineux et gélatineux des végétaux. On trouve dans le lait des mammifères une espèce particulière de sucre, le *sucre de lait*, qui diffère essentiellement des espèces de sucre que nous avons étudiées jusqu'ici. Le sucre de lait donne aussi, avec l'acide azotique, de l'acide mucique, et on l'emploie ordinairement pour préparer ce dernier acide. On fait bouillir 1 partie de sucre de lait pulvérisé, avec 6 parties d'acide azotique ordinaire ; et, lorsque le dégagement des vapeurs nitreuses s'arrête, on laisse refroidir la liqueur ; l'acide mucique se dépose sous forme de petits cristaux grenus. On le lave avec de l'eau froide, puis on le dissout dans l'eau bouillante; la liqueur abandonne de l'acide mucique pur par le refroidissement. L'acide mucique se dissout dans 66 parties d'eau bouillante; il est presque insoluble dans l'eau froide ; il rougit la teinture de tournesol. Si l'on évapore rapidement une dissolution d'acide mucique, cette substance subit une modification isomérique et se dissout dans l'alcool, qui ne dissout pas l'acide mucique ordinaire. La dissolution alcoolique abandonne, par évaporation, des cristaux aplatis qui se dissolvent dans 17 parties d'eau bouillante. Mais cette modification de l'acide mucique est peu stable,

en posant l'arête inférieure de la glace sur plusieurs doubles de papier joseph, et l'on passe immédiatement la plaque à la dissolution d'azotate d'argent.

Cette dissolution est formée de 6 gr. d'azotate d'argent dissous dans 100 gr. d'eau ; on la place dans une cuvette à fond plat. La glace est posée par son arête inférieure sur le fond de cette cuvette ; puis, à l'aide d'un crochet d'argent, on la descend dans le liquide ; la face couverte de collodion s'appliquant sur le liquide. Cette opération doit se faire avec précaution pour qu'il ne reste pas d'air emprisonné. On relève la glace, et on l'abaisse plusieurs fois jusqu'à ce que l'on reconnaisse que le liquide la mouille d'une manière uniforme. La glace est alors placée dans le châssis, et exposée immédiatement à la radiation lumineuse dans la chambre noire.

Pour développer l'image, on place la glace sur un support horizontal. On verse au milieu un liquide composé de 250 gr. d'eau, 1 gr. d'acide pyrogallique et 12 gr. d'acide acétique, en quantité suffisante pour que la glace s'en recouvre complétement. L'image se développe rapidement ; quand elle paraît suffisamment intense, on la lave à l'eau distillée et on plonge la plaque dans une dissolution de 8 gr. d'hyposulfite de soude dans 100 gr. d'eau, qui fixe l'image d'une manière définitive.

et elle se transforme rapidement en acide mucique ordinaire lorsqu'on laisse refroidir ses dissolutions. Les deux modifications de l'acide mucique donnent des sels différents ; ceux de la seconde modification sont plus solubles, mais ils se transforment, à froid, en sels de la première modification.

Les mucates alcalins sont peu solubles dans l'eau froide ; les autres sels sont insolubles. Le mucate d'argent a pour formule $AgO.C^6H^4O^7$; la formule de l'acide mucique cristallisé est $C^6H^5O^8$ qui doit s'écrire $C^6H^4O^7.HO$.

L'acide mucique, chauffé dans une cornue de verre munie d'un récipient, se décompose et donne, avec des produits empyreumatiques très-complexes et un résidu de charbon, un nouvel acide, l'*acide pyromucique*, qui se dépose, en partie, sous forme de cristaux dans le col de la cornue. On dissout ces cristaux dans la liqueur recueillie dans le récipient; on évapore à sec, et l'on soumet le résidu à une nouvelle sublimation qui donne de l'acide pyromucique plus pur; enfin, on redissout l'acide dans l'eau, et on le purifie par des cristallisations. L'acide pyromucique est incolore, il fond vers 130° et se volatilise à une température plus élevée. Il se dissout dans 26 parties d'eau froide et dans 4 parties d'eau bouillante. Les pyromucates alcalins sont très-solubles dans l'eau; ceux des terres alcalines le sont très-peu.

Le pyromucate d'argent a pour formule $AgO.C^{10}H^3O^5$; la formule de l'acide pyromucique sublimé est $C^{10}H^3O^5+HO$.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION SPONTANÉE DE LA CELLULOSE ET DES AUTRES PRINCIPES ESSENTIELS DES VÉGÉTAUX.

§ 1356. Les végétaux, abandonnés à leur décomposition spontanée sous l'influence de l'humidité et de l'oxygène de l'air atmosphérique, se changent en une matière brune qu'on appelle *humus* ou *terreau*, dont on ne connaît encore que très-imparfaitement la nature. Les tourbes dans un état de décomposition avancée, ainsi que les matières ligneuses décomposées que l'on trouve dans les trous de certains arbres malades, renferment les mêmes substances. On a retiré, jusqu'ici, de ces diverses matières quatre substances principales, qui paraissent identiques avec celles que l'on obtient en faisant agir, à la température de l'ébullition, les acides sur le sucre; nous avons désigné ces substances sous le nom d'*humine*, d'*acide humique*, d'*ulmine* et d'*acide ulmique*. Toutefois, ces matières se présentent souvent avec des états d'hydratation différents de ceux que possèdent les produits analogues préparés avec le sucre.

Un acide ulmique retiré d'une tourbe de la Frise possédait la for-

mule $C^{40}H^{16}O^{14}+2HO$, c'est-à-dire qu'il renfermait 2 éq. d'eau de plus que l'acide ulmique du sucre. Son sel ammoniacal a présenté la composition $(AzH^3.HO).C^{40}H^{16}O^{14}$.

Une tourbe noire de Harlem a donné un humate d'ammoniaque $(AzH^3.HO).C^{40}H^{14}O^{12}+3HO$, qui conservait son eau à la température de 140°; ce qui n'arrive pas pour le sel analogue préparé avec l'acide humique du sucre.

Combustibles minéraux.

§ 1357. On trouve dans l'intérieur de la terre des masses énormes de matières combustibles, d'une importance immense pour les arts métallurgiques et les diverses branches de l'industrie. Ces matières proviennent évidemment de la décomposition des végétaux qui croissaient dans la localité, ou des débris de végétaux amenés par les eaux. Nos tourbières présentent, quoique sur des proportions bien minimes, un exemple de cette formation ; d'innombrables végétaux herbacés y subissent une décomposition spontanée sous l'influence de l'eau et de l'oxygène atmosphérique, et l'on peut suivre les divers degrés d'altération, depuis les tourbes encore complétement herbácées, jusqu'à la tourbe terreuse qui ne présente plus que de rares débris reconnaissables.

Dans les combustibles minéraux des terrains tertiaires la structure végétale est souvent parfaitement conservée ; des morceaux de bois présentent encore leur forme primitive; mais la matière est devenue friable; elle se pulvérise facilement et donne une poudre brune. On nomme ces combustibles *lignites*.

Dans les combustibles minéraux des terrains plus anciens, on ne reconnaît plus, en général, la structure végétale. Ces combustibles forment des masses noires, brillantes, compactes, ou à texture schisteuse, donnant des poussières d'un noir plus ou moins brun ; on les nomme *houilles*. Ils sont rares dans les terrains secondaires, mais très-abondants dans les terrains de transition; leur présence est même tellement ordinaire dans l'étage supérieur de ces derniers terrains qu'on en a fait un caractère distinctif, et que l'on appelle, généralement cet étage, *formation carbonifère*.

Dans l'étage inférieur des terrains de transition, le combustible minéral est ordinairement très-compacte, riche en carbone, difficile à brûler, et perdant très-peu de matières volatiles par la calcination ; on lui donne le nom d'*anthracite*. L'anthracite se rencontre aussi, quoique rarement, dans l'étage supérieur et même dans les terrains secondaires.

Les houilles de la formation carbonifère dégagent par la calci-

nation beaucoup plus de matières volatiles et de gaz inflammables; elles subissent souvent, avant de se décomposer, un commencement de fusion, et le charbon restant, le *coke*, présente alors l'aspect d'une masse boursouflée. Bien que l'on ne reconnaisse plus, dans certains combustibles minéraux, la structure des plantes, leur origine végétale n'est pas douteuse, car on trouve fréquemment dans les couches de schiste ou de grès qui limitent les couches de houille, et dans les filets schisteux qui s'y trouvent intercalés, des empreintes de plantes tellement nettes qu'il a été facile aux botanistes d'indiquer les familles auxquelles elles appartiennent, et de rétablir, en partie, la flore de ces époques anté-diluviennes.

On trouve encore dans les terrains tertiaires des combustibles minéraux, de consistance molle ou facilement fusibles, formant des amas irréguliers ou des espèces de couches, et présentant un gisement analogue à celui des lignites; d'autres fois, ils imprègnent des couches de schiste ou de grès appartenant aux divers étages géologiques; ils semblent alors provenir de la décomposition que la chaleur a fait éprouver à d'autres combustibles minéraux contenus dans le sein de la terre. On donne à ces matières le nom de *bitumes*. Quelques-unes renferment beaucoup d'azote; elles sont fétides et donnent par la distillation des quantités considérables de carbonate d'ammoniaque. Ces substances semblent avoir été produites surtout par la putréfaction de substances animales, principalement par celle des poissons, dont on trouve souvent beaucoup d'empreintes dans les roches voisines.

§ 1358. D'après leur application dans les arts, on peut diviser les houilles en cinq classes:

1° Les anthracites;
2° Les houilles *grasses et fortes*, ou *dures*,
3° Les houilles *grasses maréchales ;*
4° Les houilles *grasses à longue flamme ;*
5° Les houilles *sèches à longue flamme.*

1° Les anthracites changent à peine d'aspect par la calcination, leurs fragments conservent leurs arêtes vives et ne se collent pas les uns aux autres. Ils ont un éclat vitreux, et sont quelquefois irisés à leur surface; leur poussière est d'un noir pur ou d'un noir grisâtre. Ils brûlent difficilement, mais ils sont susceptibles de développer une chaleur énorme quand leur combustion est opérée dans des circonstances convenables. Ils se réduisent souvent en *menu* sous l'influence de la chaleur, ce qui est un des plus grands obstacles à leur emploi. Dans les hauts fourneaux, les anthracites exigent un vent considérable; et l'on ne peut y employer que ceux qui ne

se réduisent pas trop facilement en poudre par la chaleur, car la cuve serait bientôt bouchée. Nous avons vu (tome III, § 1072) que l'anthracite était employé dans le pays de Galles pour le chauffage des fourneaux à réverbère. La flamme que le combustible produit dans cette circonstance n'est pas due à la combustion de matières volatiles que l'anthracite abandonne sous l'influence de la chaleur, car celles-ci ne sont jamais qu'en proportion très-minime; mais à la combustion de l'oxyde de carbone qui se forme par le passage de l'air à travers une couche épaisse de combustible.

2° Les houilles grasses et fortes, ou dures, donnent un coke métalloïde boursouflé, mais moins gonflé et plus dense que celui des houilles maréchales. Elles sont les plus estimées pour les opérations métallurgiques qui demandent un feu vif et soutenu, et donnent le meilleur coke pour les hauts fourneaux. Leur poussière est d'un noir brun.

3° Les houilles grasses maréchales donnent un coke métalloïde très-boursouflé. Ce sont les plus estimées pour la forge, parce qu'elles produisent une grande élévation de température, et qu'on peut facilement en former, au milieu du feu, de petites voûtes sous lesquelles l'ouvrier échauffe les pièces à forger. Les houilles maréchales sont d'un beau noir, et présentent un éclat gris caractéristique; leur poussière est brune. Elles sont ordinairement fragiles, se divisent en petits fragments cubiques, qui se recollent facilement au feu.

4° Les houilles grasses à longue flamme donnent, en général, un coke métalloïde boursouflé, mais il l'est moins que celui des houilles maréchales; on y reconnaît souvent les différents fragments de houille employés à la carbonisation, mais ces fragments se sont toujours très-bien collés les uns aux autres. Ces houilles sont très-recherchées pour le fourneau à réverbère, quand il faut donner un coup de feu vif, comme dans le puddlage. Elles conviennent aussi très-bien pour le chauffage domestique, et sont préférées pour la fabrication du gaz d'éclairage. Elles donnent souvent un bon coke pour le haut fourneau, mais en petite quantité. Leur poussière est brune comme celle des houilles maréchales. Le type de cette classe de houille est le *flénu* de Mons.

5° Les houilles sèches à longue flamme donnent un coke métalloïde non boursouflé, et à peine *fritté*, les divers fragments n'acquièrent ordinairement par la carbonisation qu'une faible adhérence. Ces houilles sont encore bonnes pour la chaudière; elles brûlent avec une flamme longue mais qui passe rapidement, et ne sont pas susceptibles de donner une chaleur aussi intense que les houilles de la classe précédente.

§ 1359. L'analyse élémentaire des combustibles minéraux rend facilement compte de leurs diverses propriétés, et peut indiquer les usages auxquels chacun d'eux se prête le mieux. Cette analyse se fait comme celle des substances organiques (§ 1251 et suiv.); mais, la combustion des houilles étant généralement difficile, il est nécessaire, à la fin de l'expérience où l'on détermine la quantité d'eau et d'acide carbonique qu'elles produisent, de faire passer dans le tube un courant de gaz oxygène (§ 1252) qui brûle les dernières parcelles de charbon. L'analyse organique des combustibles minéraux donne l'hydrogène, le carbone et l'azote qu'ils renferment; mais il faut encore déterminer la proportion des matières terreuses qui s'y trouvent en quantités très-variables, et qui restent dans les cendres après la combustion.

Pour déterminer ces cendres, on brûle 2 grammes de combustible dans une capsule mince en platine, chauffée par une lampe à alcool, et l'on pèse les cendres qui restent. Ce mode d'incinération ne présente de difficulté que pour les anthracites qui brûlent très-difficilement; il faut alors beaucoup de temps; l'incinération est, au contraire, très-rapide si l'on place l'anthracite, grossièrement pulvérisé, dans une petite nacelle de platine, chauffée au milieu d'un courant d'oxygène dans un tube de porcelaine.

Il est essentiel d'examiner avec soin la nature des cendres; les houilles de la formation carbonifère laissent souvent des cendres argileuses, il y a alors une petite erreur dans la composition assignée au combustible, parce que l'on regarde comme existant à l'état d'hydrogène, la petite quantité d'eau que renferment toujours les argiles et qu'elles n'abandonnent qu'à la chaleur rouge; cette erreur est négligeable si la proportion de cendres est petite, mais elle peut être notable quand celle-ci est considérable. Les cendres renferment souvent aussi du peroxyde de fer; ce métal existe ordinairement dans la houille à l'état de pyrite; l'analyse est alors inexacte par deux motifs : la proportion de cendres est évaluée trop bas parce que l'on pèse, au lieu de la pyrite de fer, du sesquioxyde de fer dont le poids, pour la même quantité de fer, est moindre; ensuite, dans la combustion par l'oxyde de cuivre, la matière peut donner de l'acide sulfureux, qui fausse les dosages de l'hydrogène et du carbone. On remédie à cette seconde cause d'erreur en mettant dans le tube à combustion, en avant de l'oxyde de cuivre, une colonne de 1 à 2 décimètres d'oxyde de plomb qui retient complétement l'acide sulfureux (§ 1257). On peut évaluer la quantité de pyrite qui existe dans le combustible en déterminant, d'un côté, la quantité de sesquioxyde de fer qui existe

dans les cendres, et, de l'autre, la quantité d'acide sulfurique que donne un poids connu de combustible, pulvérisé très-fin, quand on l'attaque par de l'acide azotique fumant, ou par de l'acide azotique ordinaire dans lequel on projette, de temps en temps, de petites quantités de chlorate de potasse. Il est clair que ces déterminations ne sont nécessaires que lorsque le combustible donne beaucoup de cendres, et que celles-ci sont très-ocreuses.

Les combustibles des terrains secondaires et tertiaires donnent souvent des cendres calcaires; il est nécessaire alors, avant de les peser, de les arroser avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque que l'on évapore ensuite à une douce température. Mais la détermination du carbone est ordinairement inexacte, parce que le carbonate de chaux de la cendre abandonne, au contact de l'oxyde de cuivre dans le tube à combustion, une portion de son acide carbonique; il devient alors nécessaire de remplacer l'oxyde de cuivre par du chrômate de plomb que l'on mélange très-intimement, et en grande proportion, avec le combustible réduit en poussière impalpable (§ 1257); puis l'on retranche, de l'acide carbonique produit par la combustion, celui qui a été donné par les carbonates des cendres et que l'on a déterminé par un dosage direct de ces carbonates.

Les combustibles minéraux retiennent aussi de 1 à 2 pour 100 d'eau hygrométrique, il faut avoir soin de l'en chasser préalablement par une dessiccation dans l'étuve à 130 ou 140°.

§ 1360. Un élément essentiel, pour la connaissance complète de la nature d'un combustible, est la détermination du poids du coke qu'il donne par la cuisson. Il est indispensable, pour que les résultats soient comparables, de faire cette cuisson toujours dans les mêmes circonstances, car la quantité et la nature du coke dépendent de la manière dont la calcination a été faite. Le meilleur mode consiste à placer 5 gr. de combustible en fragments dans un creuset mince de platine, exactement recouvert de son couvercle, et à le porter brusquement à la chaleur rouge sur une lampe à alcool à double courant d'air. On maintient le creuset au rouge pendant 8 minutes, puis on le refroidit rapidement sans le découvrir. On pèse le coke, et l'on en examine avec soin la nature.

§ 1361. On calcule souvent le pouvoir calorifique des combustibles d'après leur composition chimique; on admet alors que ce pouvoir est égal à la somme de celui du carbone qu'ils contiennent et de celui de l'hydrogène que l'on obtient en retranchant de la quantité d'hydrogène totale celle qui formerait de l'eau avec l'oxygène contenu dans le combustible. Cette hypothèse n'est pas conforme à la vérité, mais on peut l'admettre quand on ne se propose que de com-

parer, *approximativement*, les divers combustibles pour la quantité de chaleur qu'ils sont susceptibles de donner par combustion.

Ordinairement, on fait cette comparaison d'une autre manière; on admet que les pouvoirs calorifiques des combustibles sont proportionnels à leurs pouvoirs réducteurs, c'est-à-dire aux poids d'un même oxyde qu'ils sont susceptibles de réduire à l'état métallique. On place dans un creuset de terre un mélange intime de 1 gramme de combustible réduit en poudre fine et de 40 gr. de litharge; on verse par-dessus 20 gr. de litharge, et, après avoir convenablement tassé la matière, on recouvre le creuset de son couvercle. Ce creuset est chauffé rapidement jusqu'à une forte chaleur rouge; on le laisse ensuite refroidir, et, après l'avoir brisé, on pèse le culot de plomb qui se sépare facilement de la scorie de litharge. On admet que les pouvoirs calorifiques des combustibles sont proportionnels aux poids de plomb qu'ils donnent dans cette expérience. Cette supposition n'est pas absolument exacte parce que les combustibles abandonnent, avant d'atteindre la température à laquelle ils réagissent sur la litharge, une petite quantité de substances volatiles douées du pouvoir réducteur; et ces substances sont plus abondantes pour les combustibles de formation récente, c'est-à-dire pour ceux qui renferment de plus grandes proportions d'oxygène.

§ 1362. Le tableau suivant renferme la composition d'un grand nombre de combustibles minéraux, pris dans les divers étages géologiques et choisis parmi les espèces les plus caractérisées et les mieux connues par leurs applications dans les arts. On a choisi également les fragments renfermant le moins de cendres, afin que celles-ci ne jettent pas d'incertitude sur la composition du combustible lui-même.

On trouve dans ce tableau : 1° la composition réelle du combustible, telle qu'elle est donnée par l'analyse directe; 2° la composition calculée en faisant abstraction des cendres contenues.

	DÉSIGNATION du combustible.	LIEUX d'où il provient.	NATURE DU COKE et OBSERVATIONS DIVERSES.
TERRAINS DE TRANSITION.	I. Anthracites.	Pensylvanie.	Se trouve dans un schiste argileux de transition ; cassure vitreuse, coke pulvérulent.
		Pays de Galles.	Dans la partie inférieure du terrain houiller; cassure vitreuse et conchoïde ; coke pulvérulent.
		Mayenne.	Dans des schistes argileux de transition; cassure conchoïde et vitreuse; coke non collé.
		Rolduc.	Partie inférieure du terrain houiller ; éclat vitreux, mais texture feuilletée ; coke légèrement collé.
	II. Houilles grasses et dures.	Alais (Rochebelle).	Grès houiller; cassure inégale; coke métalloïde boursouflé.
		Rive-de-Gier (P. Henri).	Grès houiller ; cassure schisteuse ; coke métalloïde boursouflé.
	III. Houilles grasses maréchales.	Rive-de-Gier. 1.	Terrain houiller, d'un beau noir; éclat gras; coke métalloïde, très-boursouflé.
		Rive-de-Gier. 2.	Terrain houiller, d'un beau noir; cassure plus schisteuse; coke un peu moins boursouflé.
		Newcastle.	Terrain houiller, d'un beau noir; cassure schisteuse et prismatique; coke boursouflé.
	IV. Houilles grasses à longue flamme.	Flênu de Mons. 1.	Terrain houiller; fragments rhomboïdaux; coke boursouflé.
		Idem. 2.	Terrain houiller; clivage rhomboïdal moins prononcé; coke boursouflé.
		Rive-de-Gier (cimetière). 1.	Terrain houiller, éclat faible, texture schisteuse; coke boursouflé mais moins brillant.
		Idem. 2.	Terrain houiller, éclat faible, texture schisteuse; coke boursouflé mais moins brillant
		Rive-de-Gier. Couzon. 1.	Terrain houiller, éclat plus vif, texture très-schisteuse; coke boursouflé mais moins brillant.
		Idem. 2.	Terrain houiller, éclat très-faible, cassure inégale et non schisteuse; coke moins boursouflé.
		Lavaysse.	Terrain houiller, grand éclat, cassure conchoïde; coke boursouflé et léger.
		Lancashire.	Terrain houiller, *cannel-coal* des Anglais, sans éclat, cassure conchoïde; coke fritté et brillant.
		Epinac.	Terrain houiller, éclat vif, texture schisteuse; coke métalloïde collé, mais peu boursouflé.
		Commentry.	Terrain houiller, ressemblant au cannel-coal, cassure conchoïde; coke métalloïde fritté.
	V. Houilles sèches à longue flamme.	Blanzy.	Terrain houiller, cassure lamelleuse, éclat vif; coke faiblement agrégé mais non boursouflé.

NSITÉ.	COKE donné par la calcination.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE.				COMPOSITION, DÉDUCTION FAITE DES CENDRES.		
		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.
1,462	89,5	89,21	2,43	3,69	4,67	93,59	2,55	3,86
1,348	91,3	91,29	3,33	4,80	1,58	92,76	3,38	3,86
1,367	90,9	90,72	3,92	4,42	0,94	91,58	3,96	4,46
1,343	89.1	90,20	4,18	3,37	2,25	92,28	4,28	3,44
1,322	77,7	88,05	4,85	5,69	1,41	89,31	4,92	5,77
1,315	76,3	86,65	4,99	5,49	2,96	89,29	5,05	5,66
1,298	68,5	86,25	5,14	6,83	1,75	87,82	5,23	6,95
1,302	69,8	86,59	4,86	7,11	1,44	87,85	4,93	7,22
1,280	»	86,75	5,24	6,61	1,40	87,97	5,31	6,72
1,276	»	83,51	5,29	9,10	2,10	85,30	5,40	9,30
1,292	»	82,72	5,42	8,18	3.68	85,88	5,63	8,49
1,288	70,9	80,92	5,27	10,24	3,57	83,91	5,46	10,63
1,294	69,1	83,67	5,61	7,73	2,99	86,25	5,77	7,98
1,298	64.6	81,45	5,59	10,24	2,72	83,73	5,75	10,52
1,311	65,6	80,59	4,99	9,10	5,32	85,12	5,27	9,61
1,284	57,9	81,00	5,27	8,60	5,13	85,38	5,56	9,06
1,317	57.9	82,60	5,66	9,19	2,55	84,63	5,85	9,52
1,353	62,5	80,01	5.10	12.36	2,53	82,08	5,23	12,69
1,319	63,4	81,59	5,29	12,88	0.24	81,79	5,30	12,91
1,362	57.0	75,43	5,23	17,06	2,28	77,19	5,35	17,46

		DÉSIGNATION du combustible.	LIEUX d'où il provient.	NATURE DU COKE et OBSERVATIONS DIVERSES.
TERRAINS SECONDAIRES.	Étage inférieur.	Anthracites..	Lamure.....	Terrain jurassique, noir grisâtre, éclat vitreux, cassure conchoïde, coke pulvérulent..........
		»	Macot.......	Terrain jurassique, noir grisâtre, éclat vitreux; coke pulvérulent..........
		Houilles.....	Obernkirchen.	Terrain jurassique, aspect des houilles grasses; coke métalloïde et boursouflé...
		»	Céral.......	Marnes de l'oolithe inférieure, aspect des houilles à longue flamme; coke métalloïde fritté..........
		»	Noroy.......	Marnes irisées, noir terne, cassure inégale; coke non collé..........
	Étage supérieur.	Jaïet........	Saint-Girons.	Grès vert, très-brillant, à cassure concoïde; coke métalloïde soudé..........
		»	Belestat.....	Grès vert, très-brillant, à cassure conchoïde; coke métalloïde soudé..........
TERRAINS TERTIAIRES.		I. Lignites parfaits...	Dax........	D'un beau noir, à cassure inégale, sans texture ligneuse; coke non collé..........
			Bouches-du-Rhône....	Schisteux, noir pur et brillant, sans texture ligneuse; coke non collé..........
			Mont-Meisner......	Brillant, à cassure conchoïde; coke faiblement collé..........
			Basses-Alpes	Noir, éclat gras; coke légèrement boursouflé..........
		II. Lignites imparfaits.	Grèce.......	Feuilleté, d'un noir terne, indices d'organisation végétale: coke non collé..........
			Cologne.....	Terre d'ombre, friable, à poussière d'un brun rouge, texture ligneuse; coke non collé..........
			Usnach.....	Bois fossile, texture du bois, fort dur......
		III. Lignites passant au bitume...	Ellebogen...	Compacte, homogène, cassure conchoïde; coke métalloïde très-léger..........
			Cuba........	Noir velouté, éclat gras; coke boursouflé très-léger..........
		IV. Asphalte.	Mexique.. ..	Noir très-brillant, odeur très-forte; fond au-dessous de 100°; coke très-boursouflé..
FORMATION CONTEMPORAINE.		Tourbes.....	Vulcaire....	Dans un état d'altération très-avancé, présentant encore quelques fragments de végétaux..........
			Long.......	Semblable à la précédente..........
			Champ-du-Feu.......	Dans un état moins avancé d'altération, renfermant cependant peu de végétaux.....
		Bois........	....	Composition moyenne..........

ENSITÉ.	COKE donné par la calcination.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE.				COMPOSITION, DÉDUCTION FAITE DES CENDRES.		
		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendres.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.
1,362	89,5	88,54	1,67	5,22	4,57	92,78	1,75	5,47
1,919	88,9	70,51	0,92	2,10	26,47	95,90	1,25	2,85
1,279	77,8	88,27	4,83	5,90	1,00	89,16	4,88	5,96
1,294	53,3	74,35	4,74	10,05	11,86	83,40	5,32	11,28
1,410	51,2	62,41	4,35	14.04	19,20	77,25	5,38	17,37
1,316	42,5	71,94	5,45	18,53	4,08	75,02	5,69	19,29
1,305	42,0	74,38	5.79	18,94	0,89	75,06	5,84	19,10
1,272	49,1	69,52	5,59	19,90	4,99	73,18	5,88	21,14
1,254	41,1	63.01	4,58	18,98	13,43	72,78	5,29	21,93
1,351	48,5	70,73	4,85	22,65	1,77	72,00	4,93	23.07
1,276	49,5	69,05	5,20	22,74	3,01	71,20	5.36	23,44
1,185	38,9	60,36	5,00	25,62	9,02	66,36	5,49	28,15
1,100	36,1	63,42	4,98	27,11	5,49	66,04	5,27	28,69
1,167	»	55,27	5,70	36,84	2,19	56,50	5,83	37,67
1,157	27,4	72,78	7,46	14,80	4,96	76,58	7,85	15,57
1,197	39,0	74,82	7,25	13,99	3,94	77,88	7,55	14,57
1,063	9,0	78,10	9,30	9,80	2,80	80.34	9,57	10,09
»	»	56,25	5,63	32,54	5,58	59,57	5,96	34,47
»	»	57,29	5,93	32,17	4,61	60,06	6,21	33,73
»	»	57,00	6,11	31,56	5,33	60,21	6.45	33,34
»	»	49,60	5,80	42,56	2,04	50,62	5,94	43,44

§ 1363. Pour voir facilement comment la composition des combustibles minéraux varie avec leurs qualités techniques et leur âge géologique, il faut comparer entre eux les nombres renfermés dans les trois dernières colonnes du tableau, c'est-à-dire ceux qui donnent la composition de ces combustibles, abstraction faite des cendres. Si nous prenons pour terme de comparaison les houilles de la troisième classe, c'est-à-dire les *houilles maréchales*, et que nous remontions de celle-ci à la seconde, celle des *houilles grasses et fortes*, nous trouvons que l'hydrogène est, à peu près, le même, mais que l'oxygène a diminué notablement et se trouve remplacé par du carbone. Si nous passons de la seconde classe à la première, celle des *houilles anthraciteuses*, nous observons que l'hydrogène et l'oxygène diminuent tous les deux, et que le carbone augmente dans le même rapport.

Si, partant toujours des *houilles maréchales*, nous descendons vers la quatrième classe, celle des *houilles grasses à longue flamme*, nous remarquons que l'hydrogène est, en général, en quantité un peu plus grande; que le carbone a diminué notablement et se trouve remplacé par de l'oxygène. Enfin, dans la cinquième classe, celle des *houilles sèches à longue flamme*, l'oxygène a encore augmenté, et a remplacé une quantité correspondante de carbone.

Les houilles grasses peuvent devenir sèches de deux manières, soit en passant à l'anthracite, l'hydrogène et l'oxygène diminuant tous les deux, et le carbone augmentant dans le même rapport; soit en marchant vers les combustibles plus modernes, les *lignites*, le carbone diminuant et se trouvant remplacé par de l'oxygène, le rapport entre l'oxygène et l'hydrogène augmente donc dans ce dernier cas.

Si nous comparons maintenant les combustibles des terrains secondaires à ceux de la formation carbonifère, nous trouvons que dans l'étage inférieur de ces terrains, on peut distinguer les mêmes variétés de houilles que dans le terrain houiller. Ainsi, les anthracites de Lamure et de Macot, qui se trouvent dans la partie inférieure des terrains jurassiques, présentent la même composition que ceux des terrains de transition; la houille d'Obernkirchen, qui existe également dans la formation jurassique, présente les mêmes propriétés et la même composition que les houilles grasses et fortes de la formation carbonifère. Enfin, la houille de Céral, qui appartient encore à la formation jurassique, se place, par sa composition et par ses propriétés techniques, dans la classe des houilles grasses à longue flamme.

Les combustibles de l'étage supérieur des terrains secondaires,

de la craie, se rapprochent, au contraire, par leur composition, des combustibles des terrains tertiaires ou des lignites. Ces derniers combustibles diffèrent de ceux des terrains plus anciens en ce qu'ils renferment moins de carbone et plus d'oxygène, à mesure que leur formation est plus moderne, leur composition se rapproche de plus en plus de celle du bois. Le charbon qu'ils donnent à la calcination devient de plus en plus sec; ainsi le jaïet de la craie donne encore un coke métalloïde fritté, tandis que les lignites des terrains tertiaires produisent un charbon non métalloïde, dont les fragments n'adhèrent pas les uns aux autres, et se rapprochent du charbon de bois par leur aspect.

Quant aux bitumes, qui sont évidemment des produits de distillation de combustibles plus anciens, ou qui proviennent de l'altération spontanée des matières animales, ils diffèrent essentiellement des houilles proprement dites, en ce qu'ils renferment des quantités beaucoup plus grandes d'hydrogène.

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

§ 1364. La plupart des parties végétales qui contiennent des matières amylacées renferment en même temps des substances susceptibles de transformer ces matières en sucres lorsqu'elles sont placées dans des circonstances favorables. Souvent, ces matières ne se développent qu'à certaines époques de la végétation; c'est ainsi que les graines des céréales contiennent, au moment de la germination, une substance particulière, la diastase (§ 1348), qui réside principalement au point d'insertion de la gemmule sur le grain, et qui, dans des conditions convenables, transforme très-promptement l'amidon en une substance soluble, la dextrine, puis en sucre, si son action se prolonge plus longtemps. Dans ces transformations successives, la matière amylacée ne change pas de composition chimique; mais elle est devenue soluble et peut être transportée dans la circulation de la séve, où elle sert au développement du végétal, en formant la cellulose qui doit constituer le squelette de la nouvelle plante.

Les fruits mûrs qui renferment beaucoup de matière sucrée contiennent de même une substance particulière, appelée *ferment*, qui jouit de la propriété de décomposer, dans certaines circonstances, la matière sucrée en alcool et en acide carbonique. Mais, pour que cette substance exerce son action, il faut une certaine température et le contact de l'oxygène ou de l'air atmosphérique. Si l'on exprime des raisins mûrs sous le mercure, et qu'on recueille le suc dans une cloche complétement remplie de mercure, on reconnaît que le suc

persiste pendant plusieurs jours sans subir la moindre altération; mais, si l'on introduit dans la cloche quelques bulles d'oxygène ou d'air atmosphérique, il se dégage un volume considérable de gaz, dont la production s'arrête ordinairement après 2 ou 3 jours. Si l'on examine alors ce suc, on n'y trouve plus une trace de sucre, mais un liquide volatil, l'*alcool*. Donc, si la matière sucrée du fruit ne se décomposait pas dans le fruit intact, c'est parce que le principe actif, le ferment, ou les substances qui lui donnent naissance, n'avaient pas eu le contact de l'oxygène, condition indispensable pour qu'il puisse déterminer la fermentation.

Ce ferment se développe aussi lorsque des matières végétales ou animales sont abandonnées à des décompositions spontanées. Dans la fabrication de la bière, il se produit une grande quantité de ce ferment, qu'on appelle alors *levure de bière* ou simplement *levure*, cette levure détermine, très-promptement, la fermentation des dissolutions aqueuses de sucre et leur transformation complète en alcool et en acide carbonique. La chair musculaire, l'urine, la gélatine, le blanc d'œuf, le fromage, le gluten, la légumine, les extraits de viande et le sang, abandonnés pendant quelque temps à eux-mêmes, au contact de l'air et de l'humidité, et subissant ainsi ce que l'on appelle la *putréfaction*, font fermenter les sucres et les transforment en alcool et en acide carbonique.

Toutes les espèces de sucres que nous avons énumérées éprouvent cette décomposition, sous l'influence du ferment, et c'est un caractère distinctif de cette classe de produits organiques, mais elles ne la subissent pas dans le même temps. Le sucre tournant à gauche des fruits acides, le sucre solide des fruits secs, et la glucose se détruisent très-rapidement par la fermentation; le sucre de canne demande plus de temps. Il est même facile de reconnaître, par l'inversion des pouvoirs rotatoires, que le sucre de canne n'éprouve la fermentation qu'après avoir subi la transformation en sucre de fruits. La levure fraîche contient toujours une proportion notable d'acide, et c'est cet acide qui change d'abord le sucre de canne en sucre de fruits; mais, comme les acides végétaux demandent beaucoup de temps pour produire cette transformation, la fermentation en est elle-même très-lente. La levure, debarrassée de ces acides par le lavage, reste longtemps sans action sur une dissolution de sucre de canne, et la fermentation ne commence que lorsque de nouvelles quantités d'acide se sont formées par l'altération spontanée de la levure au contact de l'air et de l'eau. Si l'on ajoute, au contraire, à la dissolution de sucre les liqueurs acides provenant du lavage de la levure, on reconnaît que le sucre de canne se transforme successi-

vement en sucre de fruit, lequel entre immédiatement en fermentation au contact du ferment lavé.

100 parties de sucre de fruits donnent par la fermentation

48,88 d'acide carbonique,
et 51,12 d'alcool;

de sorte que les éléments chimiques du ferment ne paraissent pas intervenir dans la réaction; celle-ci est exprimée par la relation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} = 4CO^2 + 2\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

§ 1365. La décomposition des sucres par la fermentation n'a lieu qu'au contact immédiat de la levure; on le démontre très-simplement au moyen de l'expérience suivante : on adapte, au moyen d'un bouchon, dans l'ouverture d'un flacon A (fig. 666) renfermant une dissolution de sucre, un large tube *ab* ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité inférieure *b* est fermée par une feuille de papier perméable. On place dans ce tube une petite quantité de levure de bière délayée dans un peu d'eau. A mesure que la dissolution sucrée pénètre dans le tube *ab* à travers le papier, il s'y développe une fermentation très-active et un dégagement abondant d'acide carbonique, tandis que rien de semblable n'a lieu dans la liqueur du flacon; celle-ci se conserve indéfiniment, sans altération.

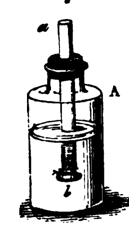


Fig. 666.

Pendant la décomposition du sucre par la fermentation, le ferment lui-même se détruit, de sorte qu'une petite quantité de ce principe actif n'est pas susceptible de décomposer une quantité quelconque de sucre. Si la quantité de levure est trop faible par rapport à celle du sucre, sa décomposition est achevée avant celle du sucre, dont une portion reste inaltérée dans la liqueur. Si, au contraire, la levure domine, la décomposition du sucre est achevée avant celle de la levure, et celle-ci continue à s'altérer spontanément. Si on l'introduit dans une nouvelle quantité d'eau sucrée, elle en détermine la fermentation, jusqu'à ce qu'elle soit complétement décomposée. Les proportions qui conviennent le mieux à une fermentation rapide sont : 1 partie de sucre de canne, 3 ou 4 parties d'eau et $\frac{1}{4}$ de levure fraîche; si l'on augmente la proportion de sucre, la fermentation devient moins active; elle s'arrête complétement quand on emploie une dissolution saturée de sucre. Dans tous les cas, le sucre ne détruit pas plus que 2 pour 100 de son poids de ferment.

Les acides faibles, employés en petite quantité, activent la fer-

mentation; les alcalis l'arrêtent, au contraire, ou modifient complétement la réaction.

§ 1366. Le ferment est une espèce de végétal microscopique qui se développe spontanément dans les organes des plantes et dans un grand nombre de matières azotées abandonnées à la putréfaction; il se forme principalement lorsqu'on abandonne à la température ordinaire une dissolution de sucre mêlée à des substances albuminoïdes d'origine végétale ou animale. Au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et il se dépose de petits corps, de forme ovoïde, augmentant successivement de grosseur jusqu'à ce qu'ils aient atteint un diamètre de $\frac{1}{100}$ de millimètre. On peut distinguer deux espèces de ferments différents et par la manière dont ils se développent, et par la manière dont ils agissent sur les dissolutions sucrées. La première qu'on appelle *levure supérieure*, se développe dans un mélange d'eau sucrée et de matières albuminoïdes, lorsque la température est comprise entre 18 et 25°; la seconde, la *levure inférieure* ou le *ferment de la lie*, ne se forme que par des températures comprises entre 0 et +8°. Pour étudier la forme de ces globules et suivre leur développement sous le microscope, on délaye une très-petite quantité de levure dans une infusion de graine, d'orge germée par exemple, et l'on place une goutte de cette liqueur entre deux plaques de verre minces, dont on mastique les contours pour empêcher l'évaporation de l'eau. Ces plaques sont posées sous le microscope, et l'on a soin d'amener sous le centre des fils croisés du micromètre un globule de levure isolé dont on puisse suivre le développement. Les figures (de 667 à 674) représentent les dispositions des nouveaux globules de ferment qui se sont formés successivement autour d'un globule primitif 1, la température étant de 19° environ. Pendant les 2 premières heures d'observation, le globule 1 (fig. 667) ne présenta rien de particulier; après ce temps il se forma, en un point de sa surface, une hernie qui se développa successivement pendant 6 heures, jusqu'à ce qu'elle eût atteint les dimensions du globule primitif (fig. 668). Ce second globule en engendra bientôt un troisième qui naquit sur les parois du second (fig. 669 et 670), de la même manière que celui-ci s'était formé sur le premier, et ainsi de suite. Au bout de 3 jours, 30 globules (fig. 674) s'étaient formés autour du globule primitif 1; le 4ᵉ jour il s'en forma encore un; mais, les jours suivants on n'en observa plus de nouveau; les matières albumineuses nécessaires à leur formation étaient probablement consommées. On a pu reconnaître ainsi 6 générations successives; nous les avons indiquées dans les figures par des chiffres, suivant l'ordre où elles ont pris nais-

sance. Les divers globules sont accolés les uns aux autres; mais il ne paraît pas qu'il y ait communication entre eux

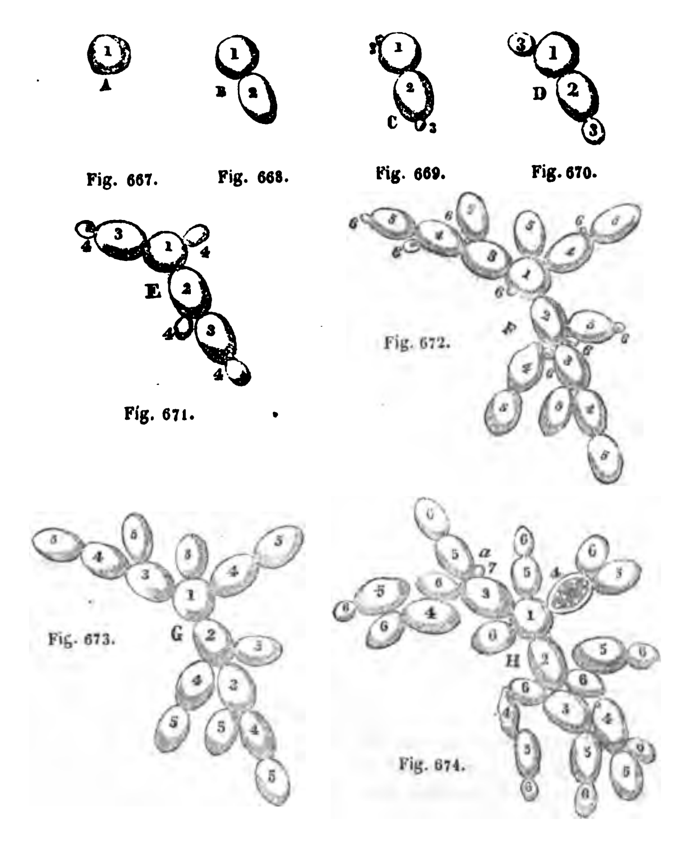


Fig. 667. Fig. 668. Fig. 669. Fig. 670.

Fig. 671. Fig. 672.

Fig. 673. Fig. 674.

On voit donc que, lorsqu'on ajoute une matière albuminoïde au mélange de sucre et de ferment, le sucre n'éprouve pas seul l'influence du ferment; la matière albumineuse subit elle-même diverses métamorphoses et se convertit en levure. Ce fait explique comment, dans les brasseries, on retire, à la fin de l'opération, une quantité de levure 7 ou 8 fois plus considérable que celle qu'on y avait mise. Cette levure est recueillie avec soin, et elle est em-

ployée ensuite pour produire d'autres fermentations, notamment dans la fabrication du pain.

Il est facile de reconnaître que chaque globule se compose d'une enveloppe solide renfermant un liquide; il constitue donc une espèce de cellule, sur les parois intérieures de laquelle existe une couche de matière mucilagineuse. Si l'on observe, pendant plusieurs jours, le système de globules qui ont acquis leur développement complet, on reconnaît qu'il se forme, à l'intérieur de chaque globule, des granules beaucoup plus petits, dont le mouvement rapide prouve qu'ils nagent dans un liquide. Après un temps suffisant, ce liquide intérieur s'est entièrement transformé en granules.

Les globules dont nous avons suivi le développement, appartiennent à la levure supérieure; on voit qu'ils se sont formés *par bourgeons*, les uns sur les autres. La levure inférieure se compose toujours de globules isolés, disséminés dans le liquide. Leur formation s'observe dans les mêmes circonstances que celle des globules de la levure supérieure, mais il faut que la température ne dépasse pas 7 ou 8°. Chaque globule apparaît d'abord comme un point isolé dans le liquide, et se développe, successivement, jusqu'à ce qu'il ait acquis un diamètre d'environ $\frac{1}{100}$ de millimètre. Quelques observateurs pensent que les anciens globules de ferment inférieur éclatent et mettent en suspension dans le liquide les granules qu'ils renferment à l'intérieur; chacun de ces granules se transformerait ensuite en un globule. Le mode de génération de la levure inférieure serait donc totalement différent de celui de la levure supérieure. Si l'on élève la température jusqu'à 20 ou 25°, les globules isolés de la levure inférieure se développent immédiatement par bourgeons, et donnent alors de la levure supérieure.

§ 1367. L'action des deux espèces de levure sur les dissolutions sucrées est aussi très différente. La levure supérieure produit une fermentation beaucoup plus active, le dégagement d'acide carbonique est très-abondant; la levure s'agite vivement au milieu du liquide et monte à sa surface. La levure inférieure agit beaucoup plus lentement et demande souvent 2 et 3 mois pour produire la transformation complète du sucre en alcool et en acide carbonique; le ferment n'est plus remué par un mouvement rapide et entraîné à la surface du liquide; il se dépose, au contraire, et s'accumule paisiblement au fond. On emploie la levure inférieure pour fabriquer certaines espèces de bières, notamment celle qui est appelée *bière bavaroise*.

Il n'a pas été possible de suivre sous le microscope les transformations que la levure subit pendant qu'elle opère la fermentation

du sucre, le dégagement de l'acide carbonique rend ces observations très-difficiles. On a reconnu seulement que la levure augmente d'environ le ¼ de son poids. Sa composition chimique a également changé. On a trouvé dans de la levure fraîche

Carbone	47,0
Hydrogène	6,6
Azote	10,0
Oxygène environ	35,0

et, de plus, de petites quantités de soufre, de phosphore et de quelques bases minérales, telles que de la potasse et de la chaux.

La même levure, après la fermentation, renfermait

Carbone	47,6
Hydrogène	7,2
Azote	5,0

Ainsi, le carbone était resté à peu près le même, l'hydrogène s'était accru sensiblement, et l'azote avait diminué de moitié.

Si l'on met une dissolution aqueuse d'iode en contact avec les globules de ferment, l'enveloppe extérieure ne se colore pas, mais le liquide intérieur prend une couleur brune; il suffit, pour s'en assurer, d'écraser les globules entre deux plaques de verre; les enveloppes présentent les caractères de la cellulose. Lorsqu'on laisse décomposer complétement une certaine quantité de levure, au contact d'une dissolution sucrée, qu'on broie le résidu dans un mortier, et qu'on l'épuise complétement par l'eau, l'alcool et l'éther, il reste une matière blanche qui donne de la glucose par l'acide sulfurique, et ne se dissout pas dans les liqueurs alcalines; celles-ci opèrent, au contraire, immédiatement, la dissolution des substances albuminoïdes du ferment.

§ 1368. Le ferment, desséché dans le vide ou à une basse température, donne une masse dure, cornée, demi-transparente et d'un gris rougeâtre; sa propriété de déterminer la fermentation des liqueurs sucrées n'est que suspendue; il la reprend lorsqu'on le fait digérer quelque temps dans l'eau. Si on l'y fait bouillir pendant quelques instants, il perd cette propriété, mais il peut la reprendre au contact de l'air quand il n'a pas été exposé trop longtemps à la température de 100°. L'alcool, le sel marin, un grand excès de sucre, l'oxyde de mercure, le sublimé corrosif, l'acide pyroligneux, l'acide sulfureux, l'azotate d'argent, les huiles essentielles, etc., etc., paralysent l'action fermentescible de la levure. Certaines matières, qui sont des poisons très-violents pour les animaux, telles qu

l'acide arsénieux et l'émétique, ne produisent pas cet effet; il est à remarquer que ces derniers corps ne s'opposent pas non plus au développement de certaines plantes microscopiques; les dissolutions d'émétique, abandonnées à l'air, se couvrent, en effet, de conferves.

Quant à l'action par laquelle le ferment détermine la transformation du sucre en alcool et en acide carbonique, elle est encore inexpliquée. Quelques chimistes veulent que la force vitale détermine le développement et les métamorphoses successives des globules de ferment; d'autres pensent que le ferment n'agit que par sa présence, et que son action doit être assimilée à celle par laquelle certaines substances minérales opèrent la décomposition des combinaisons faibles sans que leurs éléments entrent dans la réaction. C'est ainsi que le bioxyde de manganèse détermine la décomposition du bioxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, sans subir lui-même la moindre altération. De même, le chlorate de potasse, qui ne se décompose qu'à une température de 500 à 600° lorsqu'on le chauffe seul, subit cette décomposition à une température beaucoup moins élevée quand il est intimement mélangé avec de l'oxyde de cuivre ou du bioxyde de manganèse, oxydes qui se retrouvent intacts dans le résidu. Enfin, selon quelques auteurs, les mouvements que prennent les particules du ferment pendant leurs métamorphoses successives sont la cause principale de la décomposition du sucre; ces mouvements, en se communiquant aux particules sucrées, détruisent leur inertie, et les molécules élémentaires se groupent de manière à former des combinaisons plus stables. Nous nous contenterons d'avoir indiqué ce que l'on sait de plus précis sur la fermentation alcoolique, et nous ne hasarderons aucune explication de ce mystérieux phénomène, encore trop incomplétement connu pour qu'une théorie puisse s'appuyer sur des bases certaines.

Alcool, $C^4H^6O^2$.

§ 1369. Nous avons vu qu'une dissolution de sucre, abandonnée pendant quelque temps à elle-même en présence de la levure de bière, ne tarde pas à entrer en fermentation et à se transformer en alcool et en acide carbonique; la même décomposition a lieu, mais spontanément, dans le jus sucré d'un grand nombre de fruits, notamment du raisin, des cerises, des groseilles, des pommes, des poires, etc.; elle a également lieu, sous l'influence de la levure, dans les liqueurs sucrées que donnent les matières amylacées en présence de la diastase. L'alcool reste dans la liqueur et peut en

être séparé par la distillation, parce qu'il est plus volatil que l'eau. Si l'on distille, en effet, dans un alambic, du vin, de la bière, du cidre, ou d'autres liqueurs alcooliques, les premières parties de liquide qui passent à la distillation sont beaucoup plus riches en alcool que le résidu; et, si l'on arrête la distillation à un moment convenable, le résidu ne renferme plus sensiblement d'alcool. On emploie à cette fabrication les boissons alcooliques dont la production excède les besoins de la consommation, ou que leur qualité inférieure en fait exclure.

Si l'on soumet la partie distillée à de nouvelles distillations, en fractionnant les produits, les premières liqueurs sont de plus en plus riches en alcool, et l'on obtient ainsi des liqueurs alcooliques portant différents noms suivant leur richesse : les liqueurs qui renferment de 50 à 55 pour 100 d'alcool sont appelées *eaux-de-vie;* celles qui en contiennent davantage s'appellent *esprits.* En appliquant convenablement les procédés de distillation, on obtient des liqueurs qui renferment jusqu'à 85 ou 90 pour 100 d'alcool; elles sont alors à peu près composées de

1 éq. d'alcool $C^4H^6O^2$...	575,00	83,7
1 éq. d'eau............	112,50	16,3
	687,50	100,0.

On ne peut pas enlever les dernières portions d'eau par la distillation, mais on les en sépare en les combinant avec des substances qui ont une grande affinité pour l'eau et qui ne s'unissent pas, d'une manière stable, avec l'alcool.

La meilleure manière d'obtenir l'alcool anhydre consiste à verser l'alcool à 85 ou 90 centièmes dans un grand flacon contenant de la chaux vive préparée par le procédé indiqué (§ 555); on agite ce flacon à plusieurs reprises, et on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures. On soumet ensuite le tout à une distillation au bain-marie, en disposant l'appareil distillatoire comme dans la figure 149, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide. L'alcool, ainsi obtenu, n'est pas encore entièrement débarrassé d'eau, il faut renouveler l'opération; souvent même, elle ne suffit pas pour donner de l'alcool complétement anhydre, et il est nécessaire de dissoudre dans cet alcool très-concentré une certaine quantité de potasse caustique fondue, et de distiller immédiatement à feu nu, ou dans un bain de chlorure de calcium, jusqu'à ce que les $\frac{3}{4}$ de la liqueur aient passé à la distillation. Cette liqueur est alors de l'alcool anhydre, de l'*alcool absolu;* mais elle présente une odeur particulière, qui tient probablement à la présence d'une petite

quantité d'une huile volatile formée par la réaction de l'oxygène de l'air sur l'alcool, en présence des matières alcalines. La liqueur alcoolique qui reste dans le vase distillatoire est colorée en brun par une petite quantité de matière résinoïde également produite par cette opération.

On reconnaît que l'alcool est anhydre, en y projetant une petite quantité de sulfate de cuivre desséché. Ce sel, qui est blanc, se teint en bleu pour peu que l'alcool retienne encore de l'eau.

§ 1370. L'alcool absolu est un liquide incolore, plus fluide que l'eau, d'une saveur brûlante et d'une odeur agréable. Il ne se solidifie pas à —90°; il bout à la température de 78°,4 sous la pression de 760 millimètres. La densité de sa vapeur par rapport à l'air est de 1,5890. Sa densité à l'état liquide est

à 0°...............	0,8151
5...............	0,8108
10...............	0,8065
15...............	0,8021
20...............	0,7978
25...............	0,7933

L'alcool est composé de

4 éq.	carbone....	300,0	52,65
6 »	hydrogène..	75,0	12,90
2 »	oxygène....	200,0	34,45
		575,0	100,00

1 volume de vapeur d'alcool renferme :

1	vol. vapeur de carbone....	0,8290
3	» » hydrogène..	0,2074
½	» » oxygène....	0,5526
		1,5890.

Son équivalent $C^4H^6O^2$ est donc représenté par 4 vol. de vapeur (§ 1278).

Une liqueur alcoolique faible, abandonnée dans une vessie au contact de l'air, laisse passer à travers la membrane plus d'eau que d'alcool, et se concentre avec le temps.

L'alcool absolu attire l'humidité de l'air. Il y a élévation de température et contraction, lorsqu'on le mêle avec l'eau; le maximum de cette contraction a lieu lorsqu'on mêle ensemble

	53,7	volumes d'alcool,
et	49,8	» d'eau,
	103,5	

qui se réduisent à 100 volumes de mélange; ces proportions correspondent à 1 éq. d'alcool et 6 éq. d'eau. L'alcool absolu très-froid, mêlé à de la neige, abaisse la température jusqu'à —37°. Ces faits démontrent une affinité assez énergique entre l'alcool et l'eau; les deux liquides se dissolvent d'ailleurs, l'un dans l'autre, en toutes proportions. L'alcool brûle à l'air avec une flamme peu brillante; à l'air libre la combustion est complète.

L'alcool absolu, ou mélangé de proportions plus ou moins considérables d'eau, est fréquemment employé dans les laboratoires comme dissolvant. Il dissout, en général, les gaz en plus grande proportion que l'eau. Un grand nombre de composés, très-solubles dans l'eau et déliquescents, se dissolvent dans l'alcool, même absolu; tels sont la potasse et la soude caustiques, les chlorures de calcium, de strontium, les azotates de chaux, de magnésie, etc., etc.; il dissout souvent, en proportion plus grande que l'eau, certains composés qui ne sont pas très-solubles dans l'eau, comme le sublimé corrosif et les brômure et iodure de mercure correspondants. Enfin, il dissout un grand nombre de substances organiques insolubles dans l'eau. L'alcool est fréquemment employé dans les analyses chimiques, pour séparer des substances solubles dans l'eau, mais très-inégalement solubles dans l'alcool; quelquefois, on augmente les différences de solubilité en ajoutant de l'éther à l'alcool.

L'alcool se combine aussi avec plusieurs sels qui y sont solubles, et joue alors un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation; on donne à ces combinaisons le nom d'*alcoolates*. Cette circonstance se présente pour le chlorure de calcium sec; il y a élévation considérable de température lorsqu'on met ce corps en contact avec l'alcool.

Lorsque les substances sont dissoutes dans l'alcool, elles présentent souvent des réactions très-différentes de celles qu'elles manifestent lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau. Nous avons vu (§ 378) que l'acide acétique chasse facilement l'acide carbonique du carbonate de potasse dissous dans l'eau; c'est, au contraire, l'acide carbonique qui déplace l'acide acétique de l'acétate de potasse dissous dans l'alcool; l'insolubilité du carbonate de potasse dans l'alcool devient une condition nouvelle qui change l'ordre des affinités.

§ 1371. Lorsqu'on ajoute à l'alcool des proportions de plus en plus grandes d'eau, sa densité augmente progressivement; on a fondé sur ces variations de densité des procédés qui permettent de reconnaître la richesse en alcool de ces mélanges. On se servait autrefois d'un aréomètre, appelé *pèse-esprit de Cartier*, qui marquait 0° dans l'eau pure et 44° dans l'alcool absolu; l'intervalle

entre ces deux points était divisé en 44 parties égales. On emploie aujourd'hui un autre aréomètre, appelé *alcoomètre de Gay-Lussac*, dont la graduation donne immédiatement la richesse en centièmes. Le 0 de l'instrument correspond à l'eau pure, et le point 100 à l'alcool absolu; on a fixé exactement plusieurs points intermédiaires en déterminant l'affleurement dans une liqueur dont la composition est connue. L'alcoomètre centésimal ne donne le contenu exact en alcool que lorsque le liquide est à 15°, température à laquelle la graduation a été faite. Pour toute autre température, comme la dilatation de l'alcool est considérable, il faut faire une correction; ces corrections ont été calculées avec soin pour une certaine étendue de l'échelle thermométrique, et on en a construit des tables.

L'alcoomètre ne peut donner la richesse en alcool que pour les liquides qui ne renferment que de l'eau et de l'alcool; il est clair que s'ils contenaient du sucre ou des matières salines, la détermination serait inexacte, puisque ces substances augmentent la densité de la liqueur. Ce procédé ne peut donc indiquer immédiatement le richesse des boissons alcooliques qui renferment toujours des proportions notables de sucre et de substances salines. On procède alors de la manière suivante : on introduit dans un petit alambic en cuivre étamé, 300$^{c.c.}$ de la liqueur à essayer, et l'on distille avec une lampe à alcool. Le liquide qui se condense dans le serpentin est reçu dans une éprouvette graduée en centimètres cubes. On arrête la distillation lorsqu'on a recueilli 100$^{c.c}$; on amène la liqueur à la température de 15°, et l'on y plonge l'alcoomètre pour déterminer son contenu en alcool; le $\frac{1}{3}$ de la quantité trouvée représente la richesse en alcool de la liqueur soumise à l'essai; car le premier tiers de la liqueur qui a passé à la distillation renferme tout l'alcool.

Si cette liqueur était très-pauvre en alcool, il ne faudrait distiller que 50$^{c.c}$, afin d'obtenir un liquide distillé un peu riche en alcool, car l'essai se fait alors avec plus de précision; le contenu en alcool de la liqueur essayée est, dans ce cas, le $\frac{1}{6}$ de celui qu'on a obtenu sur le produit distillé. Si, au contraire, la liqueur était très-riche en alcool, il faudrait en distiller la moitié ou les deux tiers, et prendre la moitié ou les $\frac{2}{3}$ du titre trouvé.

On peut aussi déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique en déterminant la température que marque un thermomètre, dont le réservoir est plongé dans cette liqueur au moment où elle entre en ébullition. Il faut alors construire une table qui donne les températures d'ébullition correspondant aux divers mélanges d'alcool et d'eau, et qui soit déduite d'expériences directes faites dans le même

appareil, et sur des mélanges bien connus d'alcool et d'eau. Ce procédé donne même, assez exactement, la richesse des liqueurs alcooliques employées pour boissons, parce que les quantités de sucre et de sels qu'elles renferment, influent peu sur leur température d'ébullition.

Enfin, on peut encore se fonder sur les grandes différences de dilatabilité qui existent entre l'alcool et l'eau. On se sert alors d'une espèce de thermomètre ayant la forme d'une pipette. Le tube inférieur qui termine le réservoir est très-court, son orifice peut être bouché par un obturateur qui s'y applique exactement au moyen d'un ressort. On amène rigoureusement la liqueur à essayer, à la température de 25°, puis on y plonge l'appareil thermométrique en laissant l'orifice inférieur ouvert. On aspire le liquide pour le faire monter au-dessus du point 0 dans la tige supérieure divisée; on le laisse ensuite couler lentement jusqu'à ce qu'il affleure rigoureusement à la division 0. On ajuste alors l'obturateur, et l'on porte immédiatement l'appareil dans un vase contenant de l'eau à 50°; on note la division à laquelle s'arrête le niveau du liquide; cette division donne la richesse en alcool de la liqueur, parce que l'instrument a été gradué par des expériences directes faites sur des mélanges d'alcool et d'eau, dont la composition était rigoureusement connue. Ce procédé s'applique aux liqueurs alcooliques qui renferment du sucre ou des sels, parce que ces matières influent peu sur leur dilatabilité.

L'alcool concentré agit comme poison sur l'économie animale; ingéré, en grande quantité, dans l'estomac, il peut produire la mort; lorsqu'il est plus étendu, il détermine l'ivresse. Injecté dans les veines, il produit une mort presque subite en coagulant l'albumine du sang.

PRODUITS DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL.

§ 1372. L'alcool, mis en contact avec l'acide sulfurique en diverses proportions et à des températures différentes, donne plusieurs produits très-importants que nous allons examiner.

Acide sulfovinique, $C^4H^5O.2SO^3+HO$.

§ 1373. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré dans de l'alcool absolu, les deux liquides se dissolvent avec élévation de température, et il se forme un acide particulier, l'*acide sulfovinique*. Les proportions les plus convenables pour former ce produit sont : 1 partie d'alcool et 2 parties d'acide sulfurique. Il se forme encore une quantité notable d'acide sulfovinique quand on remplace l'al-

cool absolu par de l'alcool à 85 centièmes; si l'alcool est plus étendu, la proportion d'acide sulfovinique est beaucoup moindre. La température la plus favorable à la production de l'acide sulfovinique est d'environ 100°; on chauffe donc la liqueur jusqu'à ce point, à moins qu'elle n'y ait été amenée par le simple mélange des deux liquides. On étend ensuite la liqueur d'eau, et on la sature par du carbonate de baryte; l'acide sulfurique libre forme du sulfate de baryte insoluble, et l'acide sulfovinique donne un sel de baryte soluble. On évapore la liqueur à une douce chaleur, ou mieux dans le vide, et l'on obtient un sel cristallisé en belles lames incolores. Le sulfovinate de baryte cristallisé a pour formule

$$BaO.(C^4H^5O.2SO^3)+2HO;$$

mais il perd facilement ces 2 équivalents d'eau dans le vide sec, à une température comprise entre 40 ou 50°.

Il est facile d'extraire l'acide sulfovinique du sulfovinate de baryte; il suffit de verser, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dans une dissolution de sel, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on obtient ainsi une liqueur acide qui, évaporée dans un endroit frais, sous le récipient de la machine pneumatique, laisse finalement un liquide sirupeux dont la formule est $HO.(C^4H^5O.2SO^3)$; c'est l'acide sulfovinique au maximum de concentration. Ce produit se décompose très-facilement, même à la température ordinaire; la décomposition devient très-rapide si l'on chauffe, et l'on trouve alors de l'acide sulfurique libre dans la liqueur.

2 éq. d'acide sulfurique anhydre se combinent, dans cette réaction, avec 1 éq. d'alcool $C^4H^6O^2$ et forment l'acide sulfovinique $C^4H^6O^2.2SO^3$; mais il faut écrire la formule de ce corps $HO.(C^4H^5O.2SO^3)$, l'équivalent d'eau pouvant être remplacé par 1 éq. de base. Les sulfovinates anhydres peuvent être regardés comme des sulfates doubles de la base et du corps C^4H^5O qui est l'*éther*, dont nous parlerons bientôt, ou un isomère de ce corps.

Tous les sulfovinates sont solubles; on les prépare facilement, par double décomposition, en versant dans une dissolution de sulfovinate de baryte un sulfate soluble de la base, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Ils cristallisent, en général, facilement.

Les sulfovinates de potasse et d'ammoniaque cristallisés sont anhydres; ils ont pour formules :

$$KO.(C^4H^5O.2SO^3), \quad (AzH^3.HO).(C^4H^5O.2SO^3);$$

celle du sulfovinate de chaux cristallisé est $CaO.(C^4H^5O.2SO^3)+2HO$; ce sel perd son eau dans le vide. Le sulfovinate de cuivre cristallisé

est représenté par $CuO.(C^4H^5O.2SO^3)+4HO$, et celui d'argent par $AgO.(C^4H^5O.2SO^3)+2HO$.

Les dissolutions de sulfovinates se décomposent facilement par l'ébullition. Les sulfovinates secs donnent, par la chaleur, un produit huileux que nous étudierons plus tard sous le nom d'*huile de vin pesante*.

Éther, C^4H^5O.

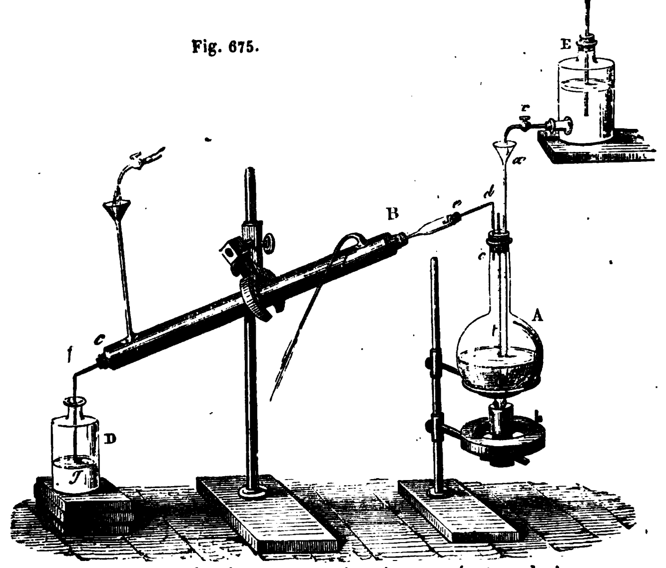
§ 1374. Lorsqu'on chauffe un mélange de 2 parties d'alcool à 85°, et de 3 parties d'acide sulfurique concentré, il se forme un liquide très-volatil, l'éther, dont la formule est C^4H^5O. La formule de l'alcool étant $C^4H^6O^2$, on est naturellement porté à admettre que l'alcool abandonne 1 éq. d'eau à l'acide sulfurique qui en est très-avide, et qu'il se transforme en éther C^4H^5O, mais, si l'on examine la réaction de plus près, on reconnaît qu'elle n'est pas aussi simple. En effet, l'éther ne passe pas seul à la distillation, il distille en même temps de l'eau, et cette quantité d'eau est telle qu'elle reformerait précisément de l'alcool avec l'éther produit; on ne peut donc pas admettre que l'alcool est transformé en éther par l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau.

Pour bien analyser toutes les circonstances de la production de l'éther, il faut disposer l'opération de la manière suivante : on place dans un ballon A (fig. 675) 100 parties d'acide sulfurique concentré, renfermant par conséquent 18,5 d'eau, auxquelles on ajoute encore 20 parties d'eau, et 50 parties d'alcool absolu. On ferme l'ouverture du ballon par un bouchon percé de trois trous : dans l'un de ces trous est engagé un thermomètre *t* dont le réservoir plonge dans le mélange liquide; le second trou est traversé par un tube *ab* qui descend jusqu'au fond du ballon et qui est terminé par un entonnoir *a*; enfin, dans le troisième trou on engage un tube recourbé *cde*, dont l'extrémité *c* est taillée en sifflet afin que les gouttes liquides qui s'y condensent retombent plus facilement dans le ballon. Le tube *cde* est engagé dans un réfrigérant ordinaire BC, semblable à ceux que l'on emploie pour les distillations; l'extrémité *fg* du tube refroidi est recourbée afin qu'on puisse la faire descendre jusqu'au fond du flacon D.

On chauffe avec une lampe à alcool le ballon A, jusqu'à ce que le thermomètre marque 140°; une petite bande de papier, collée sur le ballon, y indique le niveau primitif du liquide. On ouvre alors avec précaution le robinet *r*, afin de faire arriver un courant continuel d'alcool absolu contenu dans le flacon E; et l'on règle ce

courant de telle manière que le thermomètre *t* marque constamment 140°. Si la température s'élève au-dessus de ce point, on fait

Fig. 675.



arriver plus d'alcool ; si, au contraire, la température baisse, on en diminue l'écoulement.

Il passe alors, constamment, à la distillation un mélange d'éther et d'eau qui se rend complétement dans le flacon D, si l'on a soin de faire couler de l'eau très-froide dans le réfrigérant BC. Pour plus de sûreté, lorsqu'il s'est formé une couche liquide dans le flacon D, on y fait plonger le tube *fg* d'une petite quantité ; et ; à mesure que le niveau de celui-ci s'élève, on abaisse successivement le flacon, ce qui est facile si on a eu soin de le placer sur un pied mobile ou sur plusieurs tablettes superposées. En opérant de cette manière, on peut transformer en éther, avec la même quantité d'acide sulfurique, une quantité pour ainsi dire indéfinie d'alcool. On recueille dans le flacon D un mélange d'eau et d'éther, dont le poids est rigoureusement égal à celui de l'alcool employé, si on a eu soin de maintenir la température du ballon rigoureusement à 140°. L'éther et l'eau se trouvent dans ce mélange précisément dans les proportions qui constituent l'alcool.

L'acide sulfurique, dans les circonstances où notre opération a

été faite, a opéré simplement la séparation de l'alcool en éther et en eau, sans s'emparer d'aucun de ces produits; ce n'est donc pas l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau qui a déterminé la réaction. On peut d'ailleurs distiller de l'alcool avec un grand excès de potasse caustique, ou faire passer ses vapeurs sur de la potasse chauffée à une température quelconque, sans qu'il se forme une trace d'éther, et cependant, la potasse a pour l'eau une affinité aussi grande que l'acide sulfurique au degré d'hydratation où on l'emploie.

Comme, par le mélange direct de l'alcool avec l'acide sulfurique, il se forme de l'acide sulfovinique, on peut être porté à croire que cet acide joue un rôle dans le phénomène. On pourrait admettre, notamment, que, là où l'alcool vient au contact de l'acide sulfurique, la température est assez abaissée par l'arrivée de l'alcool froid pour qu'il se forme de l'acide sulfovinique, et que cet acide se répandant ensuite dans le mélange échauffé, se décompose en éther et en acide sulfurique. Mais on a reconnu qu'en plaçant dans le ballon A (fig. 675) de l'acide sulfurique, étendu d'une quantité d'eau suffisante pour qu'il bouille naturellement à 145° sous la presion ordinaire de l'atmosphère, et faisant arriver dans cet acide des vapeurs d'alcool chauffées à 100° ou au-dessus, il passe constamment à la distillation un mélange d'éther et d'eau, avec un peu d'alcool qui provient de ce qu'une portion des vapeurs alcooliques échappe à l'action de l'acide sulfurique. Il est difficile d'admettre qu'il se forme dans ce cas de l'acide sulfovinique, car il faudrait supposer que cet acide se forme et se décompose dans les mêmes circonstances.

On a d'ailleurs reconnu que les proportions d'alcool et d'acide sulfurique les plus favorables à la production de l'acide sulfovinique ne sont pas celles qui donnent la plus grande quantité d'éther. Si l'on chauffe, en effet, à une température de 160°, des mélanges, à proportions variables, d'alcool et d'acide sulfurique, contenus dans des tubes de verre fermés à la lampe, on trouve que le liquide se sépare en deux couches; la couche supérieure est formée par de l'éther pur, tandis que la couche inférieure consiste en une dissolution aqueuse d'acide sulfurique. La production la plus abondante d'éther a lieu lorsque le mélange se compose de 1 partie d'acide sulfurique et de 6 à 8 parties d'alcool; or un mélange, ainsi composé, donne très-peu d'acide sulfovinique; pour obtenir une quantité notable de ce dernier acide, il faut augmenter beaucoup la proportion d'acide sulfurique.

La transformation de l'alcool en éther par l'acide sulfurique est donc encore un phénomène inexpliqué, à moins que l'on ne veuille

admettre que l'acide sulfurique exerce ici une action de présence, une action catalytique ; ce qui est mettre un mot à la place d'un fait.

L'acide phosphorique, en dissolution très-concentrée, transforme également à chaud l'alcool en éther et en eau, mais l'eau est retenue par l'acide phosphorique, et, lorsque celui-ci est suffisamment hydraté, il n'agit plus sur l'alcool. Plusieurs chlorures et fluorures, par exemple le chlorure de bore, opèrent la même transformation. Quelques chlorures métalliques la déterminent également. Le chlorure de zinc anhydre se dissout en grande proportion dans l'alcool ; si l'on soumet la liqueur à la distillation, il passe d'abord de l'alcool, mais, la température s'élevant bientôt au-dessus de 200°, il se forme beaucoup d'éther qui distille avec de l'eau. Si l'on continue à chauffer, il passe avec l'éther deux hydrogènes carbonés : l'un bout au-dessous de 100°, et a pour formule C^8H^9, sa densité de vapeur est 3,96 ; le second a une consistance huileuse, il bout vers 300° et a pour formule C^8H^7. Il est à remarquer que $C^8H^8+C^8H^7=4C^4H^6O^2-8HO$; ainsi, 4 éq. d'alcool donneraient 1 éq. de chacun de ces corps, en perdant 8 éq. d'eau.

On emploie pour la préparation en grand de l'éther un procédé continu, analogue à celui que nous avons décrit (page 192) ; mais on s'arrête lorsque l'acide sulfurique a transformé en éther un poids d'alcool 30 à 40 fois plus considérable que le sien ; si l'on continuait plus longtemps, l'éther serait impur et renfermerait une proportion notable d'huile de vin. L'éther que l'on recueille dans le récipient est agité avec un peu d'eau qui dissout la plus grande partie de l'alcool qu'il renferme : on le mêle ensuite avec un lait de chaux, et, après l'avoir laissé en contact pendant quelque temps, on le distille au bain-marie. La chaux retient les produits acides que l'éther peut contenir ; mais l'éther distillé retient de l'eau et de l'alcool. Pour le débarrasser complétement de ces deux substances, il faut le faire digérer avec une grande quantité de chlorure de calcium pulvérisé et le distiller au bain-marie.

Lorsque l'alcool que l'on veut transformer en éther renferme beaucoup d'eau ou que l'acide sulfurique est très-aqueux, la production de l'éther n'a plus lieu, et il passe de l'eau et de l'alcool à la distillation. Si l'alcool est en excès, ce liquide passe intact jusqu'à ce que le résidu renferme l'alcool et l'acide sulfurique dans les proportions convenables pour la production de l'éther, et c'est alors que la transformation ordinaire en éther et en eau commence.

Lorsqu'on rectifie, sur de la chaux, des quantités considérables d'éther brut, il reste dans le vase distillatoire un liquide oléagineux jaunâtre, qui, distillé plusieurs fois sur de la chaux, puis sur du

potassium, devient fluide et complétement incolore. La densité de ce liquide est 0,897 ; il bout à 285°. Sa formule est $C^{40}H^{32}$, la densité de sa vapeur 9,52. Il est probable que cet hydrogène carboné est fourni par l'alcool impur employé à la préparation de l'éther.

§ 1375. L'éther est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur vive et agréable, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité à 0° est 0,736. Il bout à 35°,5 sous la pression de 0m,760. La densité de sa vapeur est 2,586. Sa composition est représentée par

4 éq.	carbone..........	300,0	65,31
5 »	hydrogène........	62,5	13,33
1 »	oxygène..........	100,0	21,36
		462,5	100,00.

1 vol. de vapeur d'éther renferme :

2 vol.	vapeur de carbone.......	1,6580
5 »	hydrogène..............	0,3465
½ »	oxygène................	0,5528
		2,5573 ;

son équivalent C^4H^5O est donc représenté par 2 vol. de vapeur.

L'éther est très-inflammable ; il brûle avec une flamme douée d'un certain éclat, et qui dépose du noir de fumée sur les corps froids que l'on y introduit. Il s'évapore rapidement à l'air, parce qu'il est très-volatil, et donne alors des mélanges détonants qui ont souvent causé de graves accidents.

L'éther est facilement altéré par l'oxygène de l'air, qui le transforme en acide acétique. Pour le conserver à l'état de pureté, il faut le mettre dans des flacons bouchés, qu'il remplisse entièrement, ou mieux, dans des tubes fermés hermétiquement à la lampe. Cette altération est plus rapide sous l'influence des bases alcalines. L'éther se dissout dans 9 parties d'eau ; si l'on ajoute une plus grande quantité d'éther, la portion qui échappe à la dissolution forme une couche au-dessus du liquide aqueux. L'éther dissout également une petite quantité d'eau. L'alcool et l'éther se dissolvent mutuellement en toutes proportions.

L'éther dissout environ $\frac{1}{100}$ de soufre et $\frac{2}{100}$ de phosphore; ces corps s'en séparent, sous forme de cristaux par l'évaporation. Le chlore et le brôme agissent vivement sur l'éther, et donnent des produits particuliers que nous étudierons bientôt. L'iode se dissout d'abord simplement dans l'éther, mais, au bout de quelque temps, il s'altère.

L'éther agit vivement sur l'économie animale ; il produit l'ivresse.

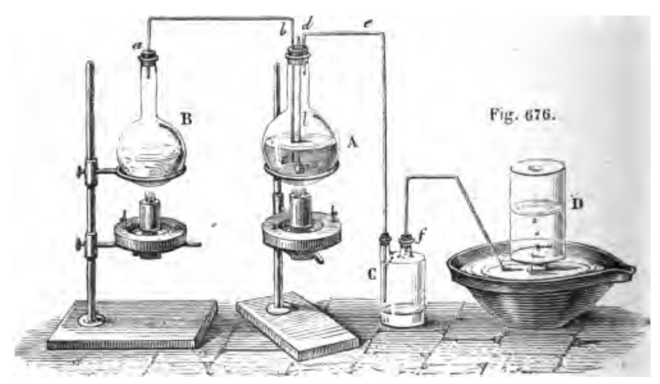
Sa vapeur est promptement absorbée par les organes respiratoires, et détermine bientôt une espèce d'ivresse, accompagnée d'insensibilité. On a utilisé, dans ces derniers temps, cette action remarquable de la vapeur d'éther pour rendre insensibles les personnes qui doivent subir des opérations chirurgicales.

Hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant, C^4H^4.

§ 1376. Lorsqu'on fait agir un excès d'acide sulfurique concentré sur l'alcool, à une température de 160° ou au-dessus, il ne se forme plus que très-peu d'éther, mais il se produit un hydrogène carboné gazeux qui a pour formule C^4H^4. Si l'on compare la formule de cet hydrogène carboné à celle de l'alcool, on est porté à expliquer cette décomposition en disant que l'acide sulfurique détermine la formation de 2 éq. d'eau, qui se combinent avec lui, et qu'il met en liberté l'hydrogène bicarboné C^4H^4 :

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2HO.$$

Mais l'expérience suivante semble contredire cette explication. On a placé dans le ballon A (fig. 676) de l'acide sulfurique concentré, au-



quel on a ajouté une quantité d'eau telle que le mélange entre en ébullition vers 160° (il faut prendre pour cela 100 parties d'acide sulfurique monohydraté et 30 parties d'eau) ; on chauffe cet acide à l'ébullition. Le ballon B renferme de l'alcool absolu que l'on porte à l'ébullition ; les vapeurs d'alcool traversent le liquide du ballon A dont on maintient constamment la température vers 165°, en faisant arriver plus ou moins de vapeur d'alcool, et en augmentant ou en diminuant la flamme de la lampe qui chauffe ce ballon. Le

gaz hydrogène bicarboné se dégage, sous forme de petites bulles, de toute la masse du mélange acide; il entraîne les vapeurs d'eau et d'alcool qui se condensent dans le flacon C, et le gaz peut être recueilli dans un gazomètre, ou dans les flacons D placés sur une cuve à eau. L'alcool entraîné est celui qui a échappé à l'action de l'acide sulfurique. Quant à l'eau qui distille, elle est exactement égale à celle qui formerait de l'alcool avec l'hydrogène bicarboné; la liqueur acide du ballon A conserve la même composition et peut transformer en hydrogène bicarboné et en eau, une quantité presque indéfinie d'alcool. Il ne se forme que très-peu d'éther. Cette expérience fait voir que la décomposition, au contact de l'acide sulfurique, de l'alcool en hydrogène bicarboné et en eau, n'est pas due à l'affinité de cet acide pour l'eau, puisque l'eau et l'hydrogène bicarboné se dégagent en même temps.

On prépare ordinairement, dans les laboratoires, l'hydrogène bicarboné en chauffant un mélange de 1 partie d'alcool à 0,85 et de 6 parties d'acide sulfurique concentré, dans une cornue (fig. 285) qui doit être remplie seulement au $\frac{1}{3}$. On fait passer le gaz qui se dégage, d'abord à travers un flacon renfermant de l'acide sulfurique concentré qui retient les vapeurs d'alcool et d'éther, puis à travers un second flacon contenant une dissolution de potasse caustique, pour absorber l'acide sulfureux et l'acide carbonique qui se dégagent en grande quantité vers la fin de l'opération; ce dégagement a pour cause la réaction qui a lieu entre l'acide sulfurique concentré et les matières charbonnées qui restent dans la cornue. Le dégagement du gaz est assez régulier au commencement de l'opération; mais bientôt il devient tumultueux et se fait par saccades; le mélange acide noircit, devient visqueux, et se boursoufle au point qu'il faut que la partie vide de la cornue soit très-vaste pour que la matière boursouflée n'atteigne pas le col. Lorsque le boursouflement devient trop considérable on diminue le feu. À la fin de l'expérience, il reste dans la cornue une matière noire solide, qui abandonne à l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfovinique ou un isomère de cet acide; le résidu noir insoluble, a une composition très-complexe qui correspond à la formule $C^{80}H^{24}O^{20}S^{3}$.

§ 1377. L'hydrogène bicarboné est un gaz incolore, qui ne se liquéfie pas aux plus basses températures. Sa densité est 0,978. Il brûle à l'air avec une flamme très-brillante, qui dépose beaucoup de charbon sur les corps froids qu'on y plonge. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il dépose du charbon sur les parois du tube, et il se transforme en hydrogène protocarboné. Si la température est plus élevée, tout le carbone se

dépose et il ne se dégage que de l'hydrogène. La formule de l'hydrogène bicarboné est C^4H^4 (§ 266); son équivalent est représenté par 4 volumes de gaz.

§ 1378. L'hydrogène bicarboné se combine avec l'acide sulfurique anhydre; il se forme un composé blanc, fusible vers 80°, qui a pour formule $C^4H^4.4SO^3$, et auquel on a donné le nom impropre de *sulfate de carbyle*. Pour l'obtenir, on fait arriver simultanément dans un tube en U du gaz oléfiant bien privé d'éther, et des vapeurs d'acide sulfurique anhydre ; la combinaison se fait avec une grande élévation de température; la matière d'abord liquide, se solidifie en une masse cristalline rayonnée sur les parois du tube. Pour la purifier, on l'abandonne pendant plusieurs jours dans le vide au-dessus d'une capsule renfermant de la potasse caustique en morceaux qui absorbe les vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Le même produit se forme lorsqu'on place un tube ouvert contenant de l'alcool absolu, dans un flacon renfermant de l'acide sulfurique anhydre, et qu'on abandonne le flacon bien bouché à lui-même pendant plusieurs jours. Les vapeurs d'alcool et d'acide sulfurique se combinent, et il se forme du sulfate de carbyle; mais celui-ci est alors sali par de l'acide sulfurique hydraté dont on le débarrasse difficilement. La réaction est exprimée dans ce cas par l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + 6SO^3 = C^4H^4.4SO^3 + 2(SO^3.HO).$$

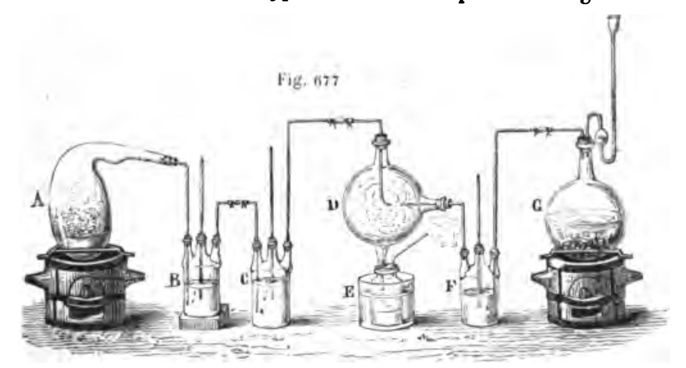
Le *sulfate de carbyle* absorbe l'humidité de l'air. Si cette absorption se fait lentement et sans élévation de température, on obtient un acide particulier qu'on a appelé *acide éthionique*, et qui a pour formule $C^4H^8O.4SO^3$. Cet acide forme, avec la baryte, un sel soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool; il donne avec la plupart des bases, des sels cristallisables.

Si l'on fait bouillir, pendant quelques instants, la dissolution d'acide éthionique, ou si l'on dissout le sulfate de carbyle dans l'eau chaude, on obtient un nouvel acide, l'*acide iséthionique* qui présente la même composition $C^4H^8O.2SO^3$ que l'acide sulfovinique, et la liqueur renferme de l'acide sulfurique libre. L'acide iséthionique diffère de l'acide sulfovinique par une stabilité beaucoup plus grande, car on peut faire bouillir indéfiniment sa dissolution sans qu'il se décompose. Les iséthionates sont aussi beaucoup plus stables que les sulfovinates; car ils supportent, sans se décomposer, des températures de 200 à 300°.

Action du chlore, du brôme et de l'iode sur l'hydrogène bicarboné.

§ 1379. En faisant agir, sur l'hydrogène bicarboné, du chlore en quantité plus ou moins grande, et sous l'influence d'une lumière plus ou moins intense, on obtient divers produits que nous allons énumérer : si l'on fait arriver les deux gaz, humides, à peu près à volumes égaux, dans un grand ballon exposé à la lumière diffuse du jour, il y a combinaison avec dégagement de chaleur, et un liquide huileux ruisselle sur les parois du ballon. Si les gaz étaient secs, la réaction ne s'établirait que sous l'influence de la lumière solaire directe.

Lorsqu'on veut préparer une quantité un peu considérable de ce produit, il faut disposer l'appareil comme le représente la figure 677.



A est une grande cornue dans laquelle on prépare le gaz oléfiant; ce gaz traverse le flacon laveur B renfermant de l'acide sulfurique concentré qui retient les vapeurs d'alcool et d'éther, puis le flacon C contenant une dissolution de potasse pour absorber les acides sulfureux et carbonique; il se rend de là dans un ballon à 3 tubulures D, où arrive également le chlore qui se dégage du ballon G après avoir traversé l'eau remplissant le flacon F. Les extrémités des tubes qui amènent les deux gaz dans le ballon D sont placées en regard l'une de l'autre, afin que les gaz se mêlent immédiatement. Le liquide formé tombe, par la pointe inférieure du ballon, dans un flacon E bien refroidi; l'excès de gaz s'échappe par la même tubulure. Le liquide obtenu est agité à plusieurs reprises avec de l'eau, puis distillé plusieurs fois, alternativement, avec de l'acide sulfurique et de la potasse, qui détruisent une petite quantité de substances étrangères produites par la réaction du chlore sur la vapeur d'éther qui

accompagne le gaz oléfiant lorsque le dégagement de ce gaz est trop rapide. Si l'on prolonge l'opération très-longtemps, en épuisant l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, il arrive souvent, vers la fin de l'opération, que la potasse du flacon C est passée à l'état de bisulfite de potasse, et que l'acide sulfureux ne s'absorbe plus ; on obtient alors, avec le produit principal, une certaine quantité d'acide chlorosulfurique (§ 132) qui se mêle intimement avec lui. La liqueur condensée dans le flacon E a alors une odeur sulfureuse et acide, extrêmement pénétrante ; elle s'échauffe quand on l'agite avec de l'eau et donne une grande quantité d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique provenant de la décomposition de l'acide chlorosulfurique. Il est important de remarquer que le chlore et l'acide sulfureux, seuls, ne se combinent que sous l'influence des rayons solaires les plus intenses, tandis que, en présence de l'hydrogène bicarboné, la combinaison se fait à la lumière diffuse. Le chlore et l'hydrogène bicarboné qui, lorsqu'ils sont secs, n'exercent aucune action l'un sur l'autre à la lumière diffuse, se combinent, au contraire, très-bien, lorsqu'il existe dans le mélange de l'acide sulfureux ; celui-ci forme alors avec une partie du chlore de l'acide chlorosulfurique. La formation de l'un de ces composés favorise donc la production de l'autre.

Le produit résultant de la combinaison de 1 vol. de chlore avec 1 vol. de gaz oléfiant est connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur des Hollandais*, parce qu'il fut découvert par une réunion de chimistes de ce pays ; c'est un liquide incolore, d'une odeur agréable ; sa densité est 1,280 à 0° ; il bout à 84°,5. La densité de sa vapeur est 3,45. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^4Cl^2$, qui correspond à 4 volumes de vapeur; mais on l'écrit ordinairement $C^4H^3Cl.HCl$, d'après la manière dont ce corps se comporte avec une dissolution alcoolique de potasse.

§ 1380. La liqueur des Hollandais n'est pas décomposée par une dissolution aqueuse de potasse, on peut la distiller avec cette dissolution sans qu'elle s'altère sensiblement ; mais si on la dissout dans une dissolution alcoolique de potasse, elle se décompose immédiatement : il se dépose une grande quantité de chlorure de potassium, et l'alcool renferme en dissolution une nouvelle substance très-volatile. Pour la séparer, il faut distiller la liqueur au bain-marie faiblement chauffé, faire passer le gaz qui se dégage, d'abord à travers un appareil à boules renfermant de l'acide sulfurique concentré qui retient les vapeurs d'alcool, puis dans un récipient amené à une très-basse température par un mélange de glace et de chlorure de calcium. Il se condense dans le récipient un liquide très-volatil,

qui bout au-dessous de 0°, a une odeur vive et faiblement alliacée, et dont la composition correspond à la formule C^4H^3Cl, représentée par 4 vol. de vapeur. Ce corps présente donc exactement la même constitution que l'hydrogène bicarboné, avec cette seule différence que 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. de chlore. La liqueur des Hollandais peut être considérée elle-même comme une combinaison de la substance C^4H^3Cl et d'acide chlorhydrique. Lorsque le chlore réagit sur l'hydrogène bicarboné, 1 éq. de chlore enlève 1 éq. d'hydrogène pour former 1 éq. d'acide chlorhydrique, mais la place devenue vide dans la molécule de gaz oléfiant est immédiatement remplie par 1 éq. de chlore; il en résulte 1 éq. d'*hydrogène bicarboné monochloré*, qui reste combiné à l'équivalent d'acide chlorhydrique formé.

§ 1381. L'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné ne se borne pas à la soustraction de ce seul équivalent d'hydrogène et à son remplacement par 1 éq. de chlore; on peut enlever, successivement, les trois autres équivalents d'hydrogène en les remplaçant par un nombre correspondant d'équivalents de chlore, et obtenir ainsi la série des produits :

C^4H^4	et leurs combinaisons avec l'acide chlorhydrique		»
C^4H^3Cl	»	»	$C^4H^3Cl.HCl$
$C^4H^2Cl^2$	»	»	$C^4H^2Cl^2.HCl$
C^4HCl^3	»	»	$C^4HCl^3.HCl$
C^4Cl^4	»	»	$C^4Cl^4.HCl$

Si l'on fait passer, en effet, du chlore sec dans de la liqueur des Hollandais, on voit que celle-ci en dissout une grande quantité; si l'on porte alors le flacon au soleil, une réaction très-vive s'établit; il se dégage une grande quantité de gaz acide chlorhydrique, et la liqueur se décolore complétement. On la sature de nouveau de chlore, et on l'expose encore aux rayons solaires. On peut, en répétant convenablement ces opérations, transformer la liqueur des Hollandais en un nouveau produit moins volatil, qui bout à 115°, dont la densité à l'état liquide est 1,422, et à l'état de vapeur 4,60. La formule de ce corps est $C^4H^3Cl^3$; on voit que c'est la liqueur des Hollandais, dans laquelle 1 éq. d'hydrogène a été remplacé par 1 éq. de chlore. Le même produit se forme lorsqu'on fait agir le chlore avec précaution sur l'hydrogène bicarboné monochloré C^4H^3Cl; mais on l'obtient plus facilement en faisant passer ce dernier corps à l'état de gaz à travers du perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5, qui en dissout de grandes quantités. Lorsque le perchlorure d'antimoine est saturé, on le soumet à la distillation, et on recueille

un liquide incolore qui est la substance $C^4H^3Cl^3$, ou la *liqueur des Hollandais monochlorée*. La formule de cette substance peut être écrite $C^4H^2Cl^2.HCl$ par les mêmes raisons que celles que nous avons données à l'occasion de la liqueur des Hollandais. Si l'on dissout, en effet, la liqueur des Hollandais monochlorée dans une dissolution alcoolique de potasse, il se forme un précipité de chlorure de potassium et l'on sépare, par distillation, un liquide dont la formule est $C^4H^2Cl^2$. Ce liquide, qui peut être considéré comme l'*hydrogène bicarboné bichloré*, a pour densité 1,250; il bout entre 35 et 40°. Sa densité de vapeur est 3,35; l'équivalent $C^4H^2Cl^2$ correspond donc à 4 vol. de vapeur comme celui du gaz oléfiant.

Si l'on opère sur la liqueur des Hollandais monochlorée $C^4H^2Cl^2.HCl$, comme on vient de le faire sur la liqueur des Hollandais primitive $C^4H^3Cl.HCl$, le chlore enlève encore de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et l'on obtient une substance dont la formule est $C^4H^2Cl^4$, et qui peut être considérée comme la *liqueur des Hollandais bichlorée*. La densité de cette substance est 1,576; elle bout à 135°. La densité de sa vapeur est 5,79, de sorte que l'équivalent $C^4H^2Cl^4$ est encore représenté par 4 vol. de vapeur.

Nous écrirons la formule de ce produit $C^4HCl^3.HCl$, parce que, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose en acide chlorhydrique, qui se combine avec la potasse, et en un nouveau corps C^4HCl^3, qui est l'*hydrogène bicarboné trichloré*.

La liqueur des Hollandais bichlorée, soumise de nouveau à l'action du chlore avec les précautions que nous avons indiquées, se change en *liqueur des Hollandais trichlorée* C^4HCl^5, qui bout à 153°. La densité à 0° de cette substance est 1,663, et celle de sa vapeur 7,08. L'équivalent C^4HCl^5 est donc encore représenté par 4 vol. de vapeur. La formule C^4HCl^5 peut être écrite $C^4Cl^4.HCl$, parce que cette substance, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, se décompose et donne le produit C^4Cl^4, qui doit être considéré comme l'*hydrogène bicarboné quadrichloré* ou *perchloré;* tout l'hydrogène du gaz oléfiant est ici remplacé par une quantité équivalente de chlore, et la nouvelle substance est un simple chlorure de carbone; mais ce corps présente la même constitution que l'hydrogène bicarboné, car sa formule correspond à 4 vol. de vapeur.

Le chlorure de carbone C^4Cl^4 a pour densité 1,619, il bout à 122°.

Enfin, si l'on traite par un excès de chlore, au soleil, la liqueur des Hollandais trichlorée C^4HCl^5, on lui enlève le dernier équivalent d'hydrogène, et on le remplace par 1 éq. de chlore; il se forme ainsi un chlorure de carbone C^4Cl^6, qui peut être considéré comme la *liqueur des Hollandais quadrichlorée* ou *perchlorée*. Ce chlorure

de carbone, que l'on appelle quelquefois *sesquichlorure de carbone* à cause de sa composition, est solide, cristallin, d'une odeur aromatique particulière; on le purifie facilement en le dissolvant dans de l'alcool bouillant; le liquide abandonne, en refroidissant, le chlorure de carbone, sous forme de petits cristaux blancs. Ces cristaux fondent à 160° et la matière entre en ébullition à 180°. La densité de sa vapeur est 8,16; l'équivalent C^4Cl^6 est donc représenté par 4 vol. de vapeur.

Le chlorure de carbone C^4Cl^4, de la série de l'hydrogène bicarboné, se combine facilement avec le chlore et se change en chlorure de carbone solide C^4Cl^6, de la série de la liqueur des Hollandais. Réciproquement, le chlorure de carbone C^4Cl^6 se transforme facilement en chlorure de carbone C^4Cl^4. Lorsqu'on fait passer le chlorure de carbone C^4Cl^6, en vapeur, à travers un tube chauffé au rouge, il se transforme en chlorure de carbone C^4Cl^4 et en chlore; mais il est difficile d'obtenir ainsi le chlorure C^4Cl^4 pur, à cause de la facilité avec laquelle il se recombine au chlore lorsqu'il arrive avec ce gaz dans le récipient où il se condense. Cette transformation se fait plus facilement en dissolvant le chlorure de carbone dans une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium; il s'établit une réaction des plus vives si l'on chauffe un peu, et il se dégage beaucoup d'acide sulfhydrique. Il est convenable de n'ajouter le chlorure de carbone que par petites portions, et de ne pas employer un trop grand excès de sulfhydrate de sulfure de potassium. Quand le dégagement de gaz a cessé, on distille et l'on étend d'eau la liqueur alcoolique recueillie dans le récipient; le chlorure de carbone C^4Cl^4 se dépose sous forme d'un liquide incolore.

§ 1382. Nous avons donc ici deux séries de produits, dérivés de deux substances primitives, l'hydrogène bicarboné C^4H^4 et la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2$, par le remplacement successif de l'hydrogène par des quantités équivalentes de chlore. La liqueur des Hollandais peut, elle-même, être considérée comme dérivée, par le même mode de génération, d'un hydrogène carboné C^4H^6 encore inconnu. A mesure que le chlore remplace ainsi l'hydrogène, la densité de la substance augmente, et son point d'ébullition s'élève. Ces relations se reconnaissent facilement dans les tableaux suivants:

Série de l'hydrogène bicarboné.

Hydrogène bicarboné.	C^4H^4,	gaz ne se liquéfiant à aucune température réalisable jusqu'ici.		
Hydrogène bicarboné monochloré	C^4H^3Cl,	bout à —10° environ.		
Hydrogène bicarboné bichloré	$C^4H^2Cl^2$,	» +35°	densité....	1,250
Hydrogène bicarboné trichloré.........	C^4HCl^3,			
Hydrogène bicarboné quadrichloré	C^4Cl^4,	» 122°	»	1,619

Série de la liqueur des Hollandais.

Hydrogène carboné (inconnu)...........	C^4H^6,			
Liqueur des Hollandais	$C^4H^4Cl^2$	bout à 82°,5,	densité..	1,256
Liqueur des Hollandais monochlorée.......	$C^4H^3Cl^3$	» 115°,	»	1,422
Liqueur des Hollandais bichlorée	$C^4H^2Cl^4$	» 135°,	»	1,576
Liqueur des Hollandais trichlorée.........	C^4HCl^5	» 153°,	»	1,619
Liqueur des Hollandais quadrichlorée......	C^4Cl^6	» 180°,		

Pour tous ces produits, l'équivalent est représenté par 4 volumes de vapeur, et l'on peut admettre que les substances d'une même série présentent le même *groupement moléculaire*, et ne diffèrent entre elles que par la nature chimique d'un de leurs éléments, l'hydrogène, qui est remplacé plus ou moins complétement par des quantités équivalentes de chlore.

§ 1383. Le brôme se combine également avec l'hydrogène bicarboné et donne une substance $C^4H^4Br^2$ qui correspond exactement à la liqueur des Hollandais. On prépare ce corps en faisant tomber goutte à goutte du brôme dans un courant d'hydrogène bicarboné; le brôme se décolore presque instantanément et se change en un liquide éthéré dont l'odeur est semblable à celle de la liqueur des Hollandais. Pour le purifier, on le lave avec un peu d'eau, puis on le distille plusieurs fois, alternativement, sur de l'acide sulfurique concentré et sur de la baryte. La densité de ce liquide est 2,16 à 21°; il bout à 133° et se solidifie à +13° en une masse blanche cristal-

line qui ressemble au camphre. Son équivalent est représenté par 4 vol.

Ce produit $C^4H^4Br^2$ subit, par la distillation avec une dissolution alcoolique de potasse, une décomposition analogue à celle qu'éprouve la liqueur des Hollandais; il se forme du brômure de potassium et un gaz C^4H^3Br qui se condense facilement dans un mélange de glace et de sel marin : c'est l'*hydrogène bicarboné monobrômé ;* sa densité est d'environ 1,52; la densité de sa vapeur est 3,64, et son équivalent est représenté par 4 vol. de vapeur.

Le brôme attaque l'hydrogène bicarboné monobrômé et le transforme en un liquide $C^4H^3Br^3$ qui correspond à la liqueur des Hollandais monochlorée; l'action du brôme ne paraît pas aller plus loin, même sous l'influence prolongée des rayons solaires.

§ 1384. Si l'on fait arriver de l'hydrogène bicarboné au fond d'un matras renfermant de l'iode et chauffé à 50 ou 60°, l'iode entre bientôt en fusion et il se condense, dans le col du matras, des aiguilles jaunâtres qui deviennent complétement blanches par l'action prolongée du gaz oléfiant. En reprenant la matière par de l'eau alcaline ou ammoniacale, on obtient une matière cristalline $C^4H^4Io^2$ qui correspond à la liqueur des Hollandais Cette matière jaunit un peu par la dessiccation, mais elle reprend sa blancheur quand on l'expose dans un courant d'hydrogène bicarboné. Elle est douée d'une odeur éthérée, vive, pénétrante, et qui excite le larmoiement; elle se décompose spontanément sous l'influence de la lumière; elle fond à 73°, mais se détruit à une température un peu plus élevée. La potasse, dissoute dans de l'alcool, la décompose et donne de l'*hydrogène bicarboné monoiodé*, C^4H^3Io, qui est un liquide volatil; mais la plus grande partie du produit subit une décomposition plus avancée et donne un hydrogène carboné gazeux.

En décomposant la liqueur des Hollandais par des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium, on obtient des produits solides dans lesquels le soufre remplace le chlore des substances primitives; mais ces produits ont été peu étudiés, et on ne connaît jusqu'ici avec certitude, que la substance $C^4H^4S^2$, qui correspond à la liqueur des Hollandais.

Huile de vin.

§ 1385. Lorsqu'on prépare l'éther ou l'hydrogène bicarboné par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool, il se forme constamment une certaine quantité d'une substance huileuse très-lourde, appelée ***huile de vin pesante***, qui se dissout dans l'éther, mais qui s'en sépare quand on l'étend d'une quantité suffisante

d'eau. La meilleure manière de la préparer consiste à chauffer 1 partie d'alcool absolu et 2 ½ parties d'acide sulfurique concentré. On recueille les produits d'abord dans un flacon maintenu à 35 ou 40°, dans lequel se condense très-peu d'éther, mais la plus grande partie de l'huile de vin pesante, puis dans un second récipient refroidi si l'on ne veut pas perdre l'éther. On obtient la même substance en décomposant par la chaleur des sulfovinates bien desséchés. On la lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, afin d'enlever l'alcool, l'éther, les acides sulfureux et sulfurique qui la salissent, puis on l'expose pendant plusieurs jours dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré pour absorber l'eau adhérente. Il est difficile cependant d'obtenir cette substance avec une composition constante, et les chimistes ne sont pas d'accord sur sa nature. D'après les analyses qui méritent le plus de confiance, sa formule serait $C^8H^9O.2SO^3$; mais il est possible que ce soit de l'*éther sulfurique* $C^4H^5O.SO^3$, appelé aussi *éther sulfatique*, appartenant à la série des éthers composés dont nous allons nous occuper, et mêlé seulement d'une petite quantité de substances étrangères, et principalement d'hydrogènes carbonés que l'on parvient, en effet, à en séparer. Il suffit de faire digérer pendant quelque temps l'huile de vin pesante avec de l'eau chaude, ou mieux, avec une liqueur alcaline, pour la décomposer en acide sulfovinique et en huile légère qui a la même composition élémentaire que l'hydrogène bicarboné, mais ne bout qu'à 280°. On n'a pas décidé, jusqu'ici, si cette dernière substance est un produit de la décomposition de l'huile de vin pesante, ou si elle s'y trouvait simplement mélangée. Cet hydrogène carboné huileux, abandonné pendant quelque temps à lui-même, laisse déposer des cristaux que l'on purifie en les exprimant dans du papier joseph. Ces cristaux présentent la même composition que l'hydrogène carboné liquide; ils fondent à 110°, et distillent à 260°.

Éthers composés et acides viniques

§ 1386. En faisant agir les acides sur l'alcool, on obtient des composés nombreux, formés par la combinaison de 1 éq. d'éther C^4H^5O avec 1 ou 2 éq. d'acide. Les composés qui renferment 2 éq. d'acide sont des acides énergiques, qui saturent bien les bases, et forment un gaand nombre de sels cristallisables; on les appelle ordinairement *acides viniques;* l'acide sulfovinique, dont nous avons décrit précédemment (§ 1373) la préparation et les propriétés, est un corps de cette espèce. Les composés qui ne renferment pas 1 éq. d'acide sont indifférents aux réactifs; on les appelle *éthers composés*.

Certains acides, tels que les acides oxalique et carbonique, forment les deux composés ; d'autres, comme les acides sulfurique et phosphorique, ne forment que la combinaison acide, l'acide vinique ; enfin, d'autres, tels que les acides azotique, acétique, ne donnent que le composé neutre. La plupart des éthers composés peuvent être distillés sans altération ; quand on les fait bouillir avec une dissolution alcaline ils se décomposent ; en général, l'acide de l'éther composé se combine avec l'alcali, et l'éther C^4H^5O, devenu libre, se combine avec 1 éq. d'eau pour former de l'alcool. Presque tous les acides connus sont susceptibles de former avec l'alcool des éthers composés ou des acides viniques ; nous allons décrire ici les composés de cette nature formés par les acides minéraux, et ceux que donnent quelques acides organiques déjà étudiés ; nous renverrons l'étude des autres aux articles où nous décrirons les propriétés de l'acide qui entre dans leur constitution.

Nous ne reviendrons pas sur l'acide sulfovinique qui a été suffisamment décrit (§ 1373).

Éther sulfatique, $C^4H^5O.SO^3$.

§ 1387. Pour obtenir cet éther composé, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un ballon contenant de l'éther bien débarrassé d'eau. Ces vapeurs sont promptement absorbées ; et le liquide devient sirupeux. On le traite par son volume d'éther auquel on ajoute 4 volumes d'eau. Après l'agitation, le liquide se divise en deux couches : la couche inférieure est une dissolution aqueuse d'acides sulfurique, sulfovinique, éthionique et iséthionique ; la couche supérieure consiste en une dissolution éthérée d'éther sulfatique. On l'enlève, on l'agite avec de la chaux vive qui enlève les acides, on sépare l'éther par une distillation à une douce chaleur ; enfin, on se débarrasse des dernières portions d'éther, en laissant séjourner le liquide huileux, pendant quelques jours, dans le vide, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique concentré.

L'éther sulfatique est un liquide incolore, qui peut être distillé dans le vide ou dans un courant de gaz, mais se décompose par ébullition sous la pression de l'atmosphère. Il se décompose aussi au contact de l'eau, en donnant des acides sulfovinique et iséthionique, surtout si la température est un peu élevée.

Acide phosphovinique, $(C^4H^5O+2HO).PhO^5$.

§ 1388. On obtient l'acide phosphovinique en chauffant pendant quelque temps, à une température de 80°, parties égales d'alcool absolu et d'une dissolution sirupeuse d'acide phosphorique ; on

abandonne ensuite la liqueur à elle-même jusqu'au lendemain, on l'étend d'eau et on la sature avec du carbonate de baryte. L'acide phosphorique qui est resté libre forme avec la baryte un phosphate insoluble : tandis que l'acide phosphovinique produit avec cette base un phosphovinate soluble. On évapore la dissolution, et celle-ci abandonne, par le refroidissement, des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel est beaucoup moins soluble que le sulfovinate; à 40°, point où sa solubilité est la plus grande, 100 parties d'eau n'en dissolvent que 9,3. Il est aussi beaucoup plus stable que le sulfovinate, car on peut le chauffer à 200 et 300° sans l'altérer. Si l'on verse, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dans la dissolution du phosphovinate de baryte, on peut précipiter complétement la baryte et obtenir une dissolution d'acide phosphovinique. Cette dissolution peut être bouillie sans s'altérer; évaporée jusqu'à consistance sirupeuse dans le vide de la machine pneumatique, elle donne des cristaux, si la température est basse. La plupart des phosphovinates sont solubles dans l'eau; on les prépare par double décomposition, en versant le sulfate de la base dans une dissolution de phosphovinate de baryte.

Le phosphovinate de baryte, cristallisé, renferme 12 éq. d'eau de cristallisation; il les perd par la chaleur sans s'altérer. Le sel desséché a pour formule $(2BaO+C^4H^5O).PhO^5$, il présente donc la composition des phosphates tribasiques, en admettant que l'éther C^4H^5O remplace 1 éq. de base. Les autres phosphovinates ont des compositions analogues.

On ne connaît pas de combinaison neutre de l'éther et de l'acide phosphorique.

Éther azotique, $C^4H^5O.AzO^5$.

§ 1389. L'acide azotique ne forme avec l'éther qu'un composé neutre, l'éther *azotique;* on ne connaît pas jusqu'ici d'acide vinique.

Lorsqu'on mêle de l'alcool avec de l'acide azotique, et qu'on chauffe légèrement, il s'établit une réaction des plus violentes; il se dégage beaucoup de gaz nitreux, et l'on obtient, avec d'autres produits, un éther qui n'est pas l'éther azotique $C^4H^5O.AzO^5$, mais l'*éther azoteux*, $C^4H^5O.AzO^3$. On peut cependant produire l'éther azotique par la réaction directe de l'acide azotique sur l'alcool, mais il faut éviter la production de l'acide azoteux, car, ce dernier acide, à cause de son action oxydante plus énergique, donne des produits très-complexes. On y parvient en chauffant doucement dans une cornue 150 gr. d'un mélange de parties égales d'alcool à 35° et

d'acide azotique concentré très-pur, ayant pour densité 1,4, auquel ou a ajouté 1 gr. d'*urée*, substance organique, que nous étudierons parmi les produits de l'économie animale. Le premier produit de la distillation se compose principalement d'alcool étendu d'eau, mais, bientôt, l'éther azotique distille lui-même, et, à la fin de l'opération, ce liquide forme une couche plus dense au fond du récipient. On arrête l'opération lorsqu'il reste encore environ $\frac{1}{8}$ du liquide dans la cornue. Pour séparer celui qui est dissous dans la liqueur alcoolique surnageante, on ajoute de l'eau et l'on agite; on décante l'éther, on le lave avec une dissolution alcaline, puis avec de l'eau; enfin, on le distille sur du chlorure de calcium.

La petite quantité d'urée que l'on a ajoutée au mélange a pour but d'éviter la formation de l'acide azoteux, ou plutôt d'opérer la destruction de cet acide aussitôt qu'il se forme. L'urée se combine avec l'acide azotique et forme de l'azotate d'urée; mais ce composé se détruit avec la plus grande facilité au contact de l'acide azoteux, et les deux corps se changent en azote, en eau et en acide carbonique. L'éther azotique est doué d'une odeur douce et suave : sa saveur est sucrée; sa densité est 1,112; il entre en ébullition à 85°; il se décompose à une température un peu supérieure à son point d'ébullition, et sa vapeur fait explosion lorsqu'on la chauffe au-dessus de 100°. Une dissolution aqueuse de potasse ne décompose pas l'éther azotique, mais une dissolution alcoolique de potasse le détruit, et même à froid; il se forme de l'alcool et de l'azotate de potasse.

Éther azoteux, $C^4H^5O.AzO^3$.

§ 1390. Nous avons dit que l'éther azoteux était un des produits de l'action de l'acide azotique ordinaire sur l'alcool; mais cette réaction est extrêmement tumultueuse, et, si l'on opère sur des quantités de mélange un peu considérables et dans une cornue dont le col ne soit pas très-large, il peut y avoir explosion. La meilleure manière de préparer ce produit consiste à verser, avec précaution, dans un flacon au moyen d'un entonnoir terminé par un tube étroit descendant jusqu'au fond du flacon, d'abord 1 partie en volume d'alcool à 0,85, puis 1 partie d'acide azotique à 4 éq. d'eau. Le flacon, imparfaitement bouché afin que les gaz puissent se dégager, est abandonné pendant 2 ou 3 jours dans un endroit aussi froid que possible. On décante ensuite la couche supérieure, qui renferme une grande quantité d'éther nitreux; on l'agite avec une dissolution faible de potasse caustique, puis on la met à digérer avec du chlorure de calcium.

L'éther azoteux pur est incolore ; son odeur rappelle celle des pommes de reinette ; sa densité est 0,886 ; il bout à 21° environ.

Éther sulfureux, $C^4H^5O.SO^2$.

§ 1391. Cet éther composé ne se forme pas par la réaction directe de l'acide sulfureux sur l'alcool ou sur le mélange d'alcool et d'acide sulfurique, mais on l'obtient en versant de l'alcool sur du protochlorure de soufre ; le mélange s'échauffe, il se dégage de l'acide chlorhydrique et du soufre se dépose. En distillant la matière, il passe d'abord de l'alcool, puis, lorsque la température s'est élevée vers 170°, un liquide incolore, d'une odeur de menthe, et dont la densité est 1,085 ; c'est l'*éther sulfureux* $C^4H^5O.SO^2$; ce corps se décompose lentement à l'air humide.

Éther borique, $C^4H^5O.2BoO^3$.

§ 1392. Lorsqu'on mêle ensemble des poids égaux d'acide borique fondu, réduit en poudre fine, et d'alcool absolu, il y a un dégagement considérable de chaleur ; si l'on distille ce mélange dans une cornue munie d'un thermomètre, on reconnaît qu'il passe d'abord de l'alcool à la distillation, mais que la température s'élève successivement et dépasse bientôt 100°. On arrête la distillation lorsque la température atteint 110° ; on traite la masse refroidie par de l'éther ; on évapore la dissolution éthérée, et l'on chauffe le résidu visqueux jusqu'à 200°, dans un bain d'huile. La matière qui reste est de l'*éther borique*. C'est un véritable verre transparent, déjà un peu mou à la température ordinaire, et qui se ramollit assez à la température de 40 ou 50°, pour qu'on puisse le tirer en fils. Il a une faible odeur éthérée ; à 200° il donne des vapeurs blanches. Une température de 300° le décompose, et il se dégage de l'hydrogène bicarboné très-pur. L'eau tiède le décompose également, mais il se forme de l'alcool et de l'acide borique. L'alcool et l'éther dissolvent l'éther borique et forment des dissolutions qui se prennent en masses gélatineuses quand on y verse de l'eau. Quand on distille une dissolution alcoolique d'éther borique, une portion notable de cet éther est entraînée par les vapeurs alcooliques, qui brûlent alors avec une belle flamme verte due à la présence de l'acide borique.

Éthers siliciques, $3C^4H^5O.SiO^3$ et $3C^4H^5O.2SiO^3$.

§ 1393. Lorsqu'on verse, avec précaution, de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, une réaction très-vive se manifeste, et il se dégage beaucoup de gaz acide chlorhydrique. On ajoute successive-

ment l'alcool jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne détermine plus de dégagement de gaz ; si, alors, on distille le mélange, il se dégage d'abord de l'éther chlorhydrique, et la température s'élève bientôt dans la cornue à 160° ; la plus grande partie de la matière distille entre 160 et 170° ; on la recueille à part. Lorsque la température dépasse 170°, on change le récipient, et l'on distille jusqu'à siccité. Le produit distillé entre 160 et 170° est soumis à une nouvelle rectification ; on reconnaît qu'il est presque entièrement formé par un liquide bouillant entre 162 et 163°, qui a pour formule $3C^4H^5O.SiO^3$; c'est un éther silicique, d'une composition différente de celle des éthers composés que nous avons étudiés jusqu'ici, car il renferme 3 éq. d'éther C^4H^5O pour 1 éq. d'acide silicique. L'éther silicique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée et pénétrante, d'une saveur poivrée. Sa densité est 0,942. L'eau ne le dissout pas, mais elle le décompose à la longue, et il se sépare de l'acide silicique. Lorsqu'on abandonne, pendant très-longtemps, de l'éther silicique dans un flacon mal bouché, la décomposition se fait successivement aux dépens de l'humidité atmosphérique ; l'éther silicique devient de plus en plus visqueux tout en conservant sa transparence, et il reste, à la fin, une masse vitreuse, d'une transparence parfaite, et d'une assez grande dureté ; c'est de l'acide silicique hydraté.

En rectifiant de nouveau les produits de l'action de l'alcool sur le chlorure de silicium qui ont distillé au delà de 200°, et recueillant à part le produit qui distille au-dessus de 300°, on obtient un nouvel éther qui a pour formule $3C^4H^5O.2SiO^3$. Les deux éthers siliciques ont des formules très-différentes de celles des autres éthers composés. Nous avons vu (§ 244) que les chimistes n'étaient pas d'accord sur l'équivalent du silicium et sur la formule de l'acide silicique ; quelques-uns pensent qu'il faut écrire cette formule SiO ; dans ce cas, les deux éthers siliciques prendraient les formules $C^4H^5O.SiO$, $C^4H^5O.2SiO$, analogues, la première à celle des éthers composés ordinaires, la seconde à celle des acides viniques.

Éther carbonique, $C^4H^5O.CO^2$, *et acide carbovinique*, $C^4H^5O.2CO^2$.

§ 1394. L'éther carbonique ne s'obtient pas par l'action directe de l'acide carbonique sur l'alcool, mais on a produit cet éther composé en distillant l'éther oxalique avec du potassium. On place l'éther oxalique dans une cornue tubulée, on le chauffe, et l'on y projette successivement du potassium ou du sodium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; ce gaz est de l'oxyde de carbone. La matière qui reste dans la cornue a une couleur d'un rouge foncé ; on y ajoute de l'eau et l'on

distille; l'éther carbonique forme la couche supérieure du liquide distillé; on le décante et on le distille sur du chlorure de calcium.

L'éther carbonique est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique et d'une saveur brûlante; sa densité est 0,975; il bout à 126°. La densité de sa vapeur a été trouvée de 4,1; l'équivalent $C^4H^5O.CO^2$ est représenté par 2 volumes de vapeur. La potasse dissoute dans l'alcool ne l'altère que faiblement à froid; à chaud, il se forme du carbonate de potasse, et il se dégage de l'alcool.

L'éther carbonique se décompose par une dissolution d'ammoniaque et donne, pour produits, de l'alcool et une matière cristalline blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, à laquelle on a donné le nom d'*uréthane*. La formule de l'uréthane est $C^4H^5O.(C^2O^3.AzH^2)$; on peut regarder cette substance comme un éther composé, formé par un acide particulier $C^2O^3.AzH^2$, auquel on a donné le nom d'*acide carbamique;* l'uréthane serait alors de l'*éther carbamique*. On a, en effet :

$$2(C^4H^5O.CO^2)+AzH^3=C^4H^5O.(AzH^2.C^2O^3)+C^4H^6O^2.$$

Si l'on fait passer du gaz acide carbonique, jusqu'à saturation, à travers une dissolution concentrée de potasse caustique dans l'alcool anhydre, la liqueur finit par se prendre en masse par un dépôt abondant de carbonate, de bicarbonate et de *carbovinate* de potasse. On verse dans le flacon de l'éther qui achève la précipitation du carbovinate de potasse. Après avoir décanté la liqueur, on agite le dépôt avec de l'alcool absolu, qui ne dissout que le carbovinate On filtre la dissolution alcoolique, et on la fait tomber dans de l'éther bien anhydre, qui précipite de nouveau le carbovinate de potasse. Ce sel desséché dans le vide, a pour formule $KO.(C^4H^5O.2CO^2)$; il forme des paillettes blanches, nacrées et grasses au toucher, L'eau le décompose instantanément en alcool et bicarbonate de potasse.

Éther chloroxycarbonique, $C^4H^5O.C^2O^3Cl$.

§ 1395. Si l'on verse de l'alcool absolu dans un ballon rempli de gaz chlorocarbonique COCl (§ 258), il y a élévation de température et le liquide se sépare en deux couches, dont l'inférieure est formée par l'éther chloroxycarbonique. On purifie cet éther en le faisant digérer sur de la litharge ou sur du chlorure de calcium, puis en le soumettant à la distillation.

Cet éther est liquide, incolore, doué d'une odeur pénétrante qui fait pleurer; sa densité est 1,133; il bout à 94°, et brûle avec une flamme

verte. L'eau bouillante le décompose. Il peut être considéré comme une combinaison d'éther carbonique $C^4H^5O.CO^2$ et de gaz chlorocarbonique COCl. L'ammoniaque le décompose; il se forme du chlorhydrate, du carbonate d'ammoniaque, et de l'éther carbonique.

Éther oxalique, $C^4H^5O.C^2O^3$, *et acide oxalovinique*, $C^4H^5O.2C^2O^3$.

§ 1396. La meilleure manière de préparer l'éther oxalique consiste à mêler dans une cornue tubulée 1 partie d'acide oxalique desséché à 100°, et dont la formule est alors $C^2O^3.HO$, avec 6 parties d'alcool absolu. On adapte dans la tubulure de la cornue un thermomètre dont on fait descendre le réservoir jusque près du fond. On distille jusqu'à ce que le thermomètre marque 140°; on reverse alors dans la cornue l'alcool distillé, et l'on distille une seconde fois, mais en n'arrêtant la distillation que lorsque le thermomètre marque 160°. On verse alors dans l'eau la liqueur restée dans la cornue : il s'en sépare un liquide pesant, qui est l'*éther oxalique;* on le lave, à plusieurs reprises, avec de l'eau, puis on le distille sur de la litharge, qui s'empare de l'acide oxalique libre. Le produit, abandonné pendant quelque temps au contact du chlorure de calcium fondu, est l'éther oxalique pur. Cet éther est incolore, son odeur est aromatique; sa densité est de 1,093; il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. La densité de sa vapeur est 5,078; il bout à 184°, son équivalent $C^4H^5O.C^2O^3$ correspond à 2 volumes de vapeur.

L'éther oxalique se décompose, au contact d'une dissolution de potasse, en alcool et en acide oxalique; cette décomposition se fait même, à la longue, par l'eau pure : abandonné dans un flacon mal bouché, au contact de l'air humide, il dépose des cristaux d'acide oxalique hydraté. L'ammoniaque exerce sur lui une action remarquable; il se forme deux nouveaux produits : l'*oxamide* et l'*éther oxamique.*

Lorsqu'on verse dans une dissolution de gaz ammoniac dans de l'alcool absolu, de l'éther oxalique goutte à goutte, il se forme une substance particulière, appelée d'abord *oxaméthane*, mais que l'on regarde aujourd'hui comme un éther composé, formé par un acide particulier, l'*acide oxamique* $C^2O^2AzH^2.C^2O^3$. Cette substance se sépare, par l'évaporation de la liqueur, sous forme de cristaux feuilletés, d'un aspect gras, fondant vers 100°, et distillant sans altération à 120°. Ce corps se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; sa dissolution aqueuse se décompose, par l'ébullition, en bioxalate d'ammoniaque et en alcool. La formule de l'éther oxamique est

$C^4H^5O.(C^2O^2AzH^2.C^2O^3)$; la réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$2(C^4H^5O.C^2O^3) + AzH^3 = C^4H^5O.(C^2O^2AzH^2.C^2O^3) + C^4H^6O^2.$$

Nous avons déjà vu que l'*oxamide* $C^2O^2AzH^2$ se formait dans la distillation de l'oxalate d'ammoniaque ; ce corps se prépare plus facilement en décomposant l'éther oxalique par une dissolution aqueuse d'ammoniaque. L'oxamide est une substance cristalline, blanche, sans action sur les réactifs colorés. L'eau froide n'en dissout pas sensiblement ; l'eau chaude en dissout un peu, qui se dépose de nouveau par le refroidissement de la liqueur. Les acides étendus et les alcalis n'altèrent pas à froid l'oxamide ; mais, à la température de l'ébullition, l'oxamide reprend 2 éq. d'eau et donne de l'ammoniaque $AzH^3.HO$ et de l'acide oxalique C^2O^3.

Si l'on ajoute, à de l'éther oxalique dissous dans l'alcool absolu, une quantité de potasse, également dissoute dans l'alcool anhydre, et telle qu'elle sature la moitié de l'acide oxalique existant dans l'éther, il se précipite, en petites lamelles cristallines, un sel presque insoluble dans l'alcool absolu ; c'est l'*oxalovinate de potasse*. Ce sel se dissout sans altération dans l'eau, mais il cristallise ensuite difficilement. Si l'on ajoute une trop grande quantité de potasse, on n'obtient que de l'oxalate de potasse et de l'alcool. La formule de ce sel est $KO.(C^4H^5O.2C^2O^3)$. Lorsque, dans sa préparation, il se précipite mélangé avec une certaine quantité d'oxalate de potasse, on peut l'en séparer en traitant le précipité par de l'alcool un peu étendu, qui ne dissout que l'oxalovinate de potasse. En ajoutant de l'acide sulfurique à cette dissolution, on en précipite la potasse à l'état de sulfate, et si l'on sature ensuite la liqueur par de la baryte caustique, on obtient une dissolution d'oxalovinate de baryte. La dissolution aqueuse d'acide oxalovinique se décompose facilement par l'évaporation, et l'on obtient des cristaux d'acide oxalique hydraté.

Éther mucique, $C^4H^5O.C^6H^8O^7$.

§ 1397. L'acide mucique ne forme pas d'éther composé, par son action directe sur l'alcool ; mais on obtient un *éther mucique* en dissolvant, à l'aide de la chaleur, 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique, puis versant dans cette liqueur, après refroidissement, 4 parties d'alcool. Au bout de quelque temps, il se forme un dépôt abondant de cristaux aiguillés, que l'on purifie en les dissolvant dans de l'alcool bouillant, dont ils se séparent de nouveau par le re-

froidissement. Ces cristaux sont de l'éther mucique $C^4H^5O.C^6H^4O^7$; ils fondent vers 140° et se décomposent à 170° sans distiller. Ils se dissolvent dans l'eau bouillante, et s'en séparent presque complétement par le refroidissement. L'alcool bouillant dissout également l'éther mucique, mais, refroidi, il n'en conserve que des traces.

Combinaisons de l'éther C^4H^5O *avec les chlorures métalliques.*

§ 1398. L'éther simple forme des combinaisons cristallisables avec plusieurs chlorures métalliques, notamment avec les bichlorures d'étain et de titane. Lorsqu'on place, dans un flacon bien sec renfermant du bichlorure d'étain ou de titane, un tube ouvert contenant de l'éther, et qu'on abandonne le flacon bouché, il se forme sur ses parois des cristaux, remarquables par leur netteté, et dont la formule est $2C^4H^5O.SnCl^2$, $2C^4H^5O.TiCl^2$. Ces cristaux se dissolvent sans altération dans l'éther et dans l'alcool absolu, mais ils se décomposent au contact de l'eau, et l'éther devient libre.

Combinaison de l'éther avec le sulfure de carbone, acide sulfocarbovinique ou acide xanthique, $C^4H^5O.2CS^2$.

§ 1399. On obtient ces combinaisons en versant, dans une dissolution de potasse dans l'alcool absolu, goutte à goutte, du sulfure de carbone jusqu'à ce que la liqueur ait perdu sa réaction alcaline; il se forme un sel de potasse particulier, dont la plus grande partie se sépare sous forme de cristaux orangés. La composition de ce sel correspond à la formule $KO.(C^4H^5O.2CS^2)$, on peut donc le regarder comme un acide vinique dans lequel l'éther C^4H^5O est combiné à l'acide sulfocarbonique CS^2 : on lui donne aussi le nom d'*acide xanthique*.

On sépare cet acide en versant, dans une dissolution de xanthate de potasse, de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique; la liqueur devient laiteuse et il s'en sépare une huile incolore qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau ; c'est l'*acide xanthique*, mais cette substance est très-peu stable lorsqu'elle est isolée. Les xanthates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres xanthates métalliques sont insolubles et se précipitent sous forme de poudres jaunes. Les xanthates donnent, par la distillation, plusieurs nouveaux produits, mais qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés.

Éthers simples.

§ 1400. On peut remplacer l'équivalent d'oxygène de l'éther C^4H^5O, par 1 éq. de chlore, de brôme, d'iode, de soufre, de sélénium, de tellure, de cyanogène, et obtenir des substances volatiles,

dont quelques-unes sont susceptibles de former des éthers composés, et des acides viniques. Nous appellerons cette classe de corps *éthers simples ;* l'éther ordinaire C^4H^5O en fait nécessairement partie.

La nomenclature le plus généralement adoptée pour ces substances est très-vicieuse, car elle rappelle un mode de composition qui n'est pas le véritable. Ainsi l'éther simple C^4H^5Cl est appelé *éther chlorhydrique;* l'éther simple C^4H^5S est appelé *éther sulfhydrique.* Il nous paraît plus conforme à l'ensemble des faits connus de regarder les éthers simples comme dérivés d'un hydrogène carboné C^4H^6 encore inconnu, par le remplacement de 1 éq. d'hydrogène par 1 éq. d'oxygène, 1 éq. de chlore, 1 éq. de soufre, etc., etc. En donnant à cet hydrogène carboné le nom d'*acétène*, on pourrait appeler l'éther ordinaire, et les éthers chlorhydrique, sulfhydrique, etc. etc., *acétène monoxé*, *acétène monochloré*, *acétène monosulfé*, etc., etc.

Éther chlorhydrique, ou *acétène monochloré*, C^4H^5Cl.

§ 1401. Cette substance se forme directement par la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool. On sature complétement de gaz acide chlorhydrique, de l'alcool absolu maintenu très-froid par une enveloppe de glace; puis on soumet la liqueur à la distillation; le gaz qui se dégage est dirigé à travers un flacon laveur renfermant de l'eau et maintenu à une température de 25 à 30°, puis on le conduit dans un récipient refroidi par un mélange réfrigérant. L'éther chlorhydrique étant gazeux à une température supérieure à 13°, traverse l'eau du flacon laveur, qui retient, au contraire, l'excès d'acide chlorhydrique ou d'alcool, et vient se condenser dans le récipient. Pour lui enlever les dernières traces d'eau et d'alcool, on distille l'éther chlorhydrique avec de l'acide sulfurique concentré. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO.$$

On peut également préparer l'éther chlorhydrique, en chauffant, dans un ballon, un mélange d'alcool à 0,85 et d'acide chlorhydrique concentré du commerce; on fait passer le gaz à travers un premier flacon renfermant de l'eau, puis à travers un second contenant de l'acide sulfurique concentré; les deux flacons étant maintenus à une température de 20 à 25°. On peut aussi placer dans le ballon 12 parties de sel marin, puis y verser un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 5 parties d'alcool. Si la température du laboratoire

est supérieure à 15°, on peut recueillir l'éther à l'état gazeux, dans des cloches, sur le mercure.

L'éther chlorhydrique, à une basse température, est un liquide incolore, d'une odeur vive, un peu alliacée. Sa densité à 0° est 0,921; il bout à 12°,5 sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Pour le conserver, il faut le mettre dans des ballons dont on ferme le col hermétiquement à la lampe. Il se dissout dans 50 parties d'eau à 0°, et se mêle à l'alcool en toutes proportions. La densité de sa vapeur est 2,235; son équivalent C^4H^5Cl correspond à 4 volumes de vapeur. Les dissolutions alcalines aqueuses le décomposent lentement en alcool et en acide chlorhydrique; la décomposition est immédiate si l'alcali est dissous dans l'alcool.

L'éther chlorhydrique se combine avec plusieurs chlorures métalliques, et l'on peut regarder ces combinaisons comme les éthers composés de cet éther simple. Le perchlorure d'étain en dissout de grandes quantités, et il s'en sépare une combinaison définie sous la forme de cristaux aiguillés. Le perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 forme également une combinaison cristalline, mais, bientôt, il y a réaction avec formation de sesquichlorure d'antimoine Sb^2Cl^3. L'éther chlorhydrique se combine de même avec le sesquichlorure de fer. Ces combinaisons se détruisent par l'eau, et l'éther chlorhydrique redevient libre.

L'éther chlorhydrique est absorbé en très grande quantité par l'acide sulfurique anhydre; il se forme un liquide, fumant à l'air, et qui se décompose facilement par la chaleur.

Éther brômhydrique, ou *acétène monobromé*, C^4H^5Br.

§ 1402. On prépare cet éther en plaçant dans une cornue tubulée, munie de son récipient, 1 partie de phosphore et 40 parties d'alcool à 0,85, puis versant par la tubulure, goutte à goutte, 7 à 8 parties de brôme. Par la réaction du brôme sur le phosphore, et en présence de l'eau contenue dans l'alcool, il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide brômhydrique; ce dernier acide transforme l'alcool en éther brômhydrique, $C^4H^6O^2 + HBr = C^4H^5Br + 2HO$. Lorsque la réaction est terminée, on chauffe la cornue en maintenant le récipient très-froid. L'éther brômhydrique est lavé avec une dissolution très-faible de potasse, puis distillé sur du chlorure de calcium. C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,473 à 0°, bouillant à 41°.

Éther iodhydrique, ou *acétène monoiodé*, C^4H^5Io.

§ 1403. On le prépare en chauffant dans une cornue 5 parties d'iodure de phosphore avec 2 parties d'alcool à 0,85. On l'obtient

plus facilement en projetant successivement du phosphore en petits fragments dans de l'alcool concentré, saturé d'iode et soumettant ensuite la liqueur à la distillation. Le liquide recueilli dans le récipient est agité avec de l'eau alcaline, puis distillé sur du chlorure de calcium. L'éther iodhydrique est un liquide incolore, d'une densité de 1.97 à 0°; il bout à 70°. La lumière le colore promptement en brun, ce qui tient à un commencement de décomposition. Sa formule C^4H^5Io correspond à 4 vol. de vapeur.

Éther cyanhydrique, ou *acétène monocyané*, C^4H^5Cy.

§ 1404. On obtient cet éther en distillant une dissolution concentrée de sulfovinate de chaux avec du cyanure de potassium; on lave le produit distillé avec de l'eau légèrement alcaline, et on le distille sur du chlorure de calcium. L'éther cyanhydrique forme un liquide incolore, d'une odeur fortement alliacée; il est très-vénéneux; sa densité est de 0,781, il bout à 82°. Les alcalis dissous dans l'eau le décomposent lentement; l'oxyde de mercure le décompose beaucoup plus rapidement; il se forme du cyanure de mercure, de l'acide cyanhydrique et de l'alcool.

Éther sulfhydrique, ou *acétène monosulfé*, C^4H^5S; *ses éthers composés.*

§ 1405. On prépare l'éther sulfhydrique en faisant passer de l'éther chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. On abandonne ensuite la liqueur à elle-même, pendant 24 heures, dans un flacon bien bouché, et on la soumet à la distillation : il se condense, dans le récipient, de l'alcool, de l'éther sulfhydrique et de l'éther chlorhydrique. On agite ce mélange à plusieurs reprises avec de l'eau, qui dissout l'alcool et l'éther chlorhydrique; on sépare avec une pipette le liquide qui surnage, et on le distille sur du chlorure de calcium. On doit rejeter les premières parties qui passent à la distillation parce qu'elles peuvent contenir de l'éther chlorhydrique. On prépare également l'éther sulfhydrique en distillant une dissolution concentrée de sulfovinate de chaux avec du monosulfure de potassium.

L'éther sulfhydrique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur alliacée pénétrante, à laquelle il faut éviter de rester longtemps exposé; sa densité est 0,825; il bout à 73°. Cet éther se dissout en petite quantité dans l'eau, mais en toute proportion dans l'alcool. La densité de sa vapeur est 3,138; l'équivalent C^4H^5S correspond donc à 2 volumes de vapeur comme l'éther ordinaire C^4H^5O.

§ 1406. Si l'on fait passer l'éther chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium KS.HS,

et qu'on distille, on obtient un liquide beaucoup plus volatil, dont la composition est représentée par $C^4H^6S^2$; c'est donc de l'alcool $C^4H^6O^2$ dans lequel les 2 éq. d'oxygène sont remplacés par 2 éq. de soufre. On peut lui donner le nom d'*alcool sulfhydrique;* on peut aussi écrire sa formule $C^4H^5S.HS$ et le regarder comme un éther composé de l'éther sulfhydrique C^4H^5S. On l'a appelé *mercaptan*, à cause de sa propriété de se combiner avec l'oxyde de mercure (*mercurium captans*).

On obtient également ce composé en distillant au bain-marie un mélange d'une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium et d'une dissolution concentrée de sulfovinate de chaux. Dans tous les cas il faut bien refroidir le récipient parce que le produit est très-volatil,

$$KS.HS + CaO.(C^4H^5O.2SO^3) = C^4H^5S.HS + KO.SO^3 + CaO.SO^3.$$

On débarrasse la substance d'un peu d'acide sulfhydrique, en la distillant sur une petite quantité d'oxyde rouge de mercure.

L'alcool sulfhydrique est un liquide incolore, d'une odeur alliacée très-pénétrante et très-désagréable ; sa densité est de 0,84 ; il se solidifie vers -22°, et bout à $+36^\circ$. La densité de sa vapeur est 2,14 ; son équivalent $C^4H^5S.HS$ est représenté par 4 volumes, comme celui de l'alcool.

L'alcool sulfhydrique donne, avec les oxydes métalliques, des composés dans lesquels l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 éq. de métal ; on a donné à ces combinaisons le nom de *mercaptides*. La plus intéressante, à cause de la facilité avec laquelle elle se produit, est le mercaptide de mercure que l'on peut appeler *alcool sulfomercurique*. Pour la préparer, on verse, peu à peu, une solution alcoolique d'alcool sulfhydrique sur de l'oxyde rouge de mercure ; il y a combinaison avec élévation de température, et il se forme une substance blanche. On la dissout dans l'alcool bouillant, et, par le refroidissement, il se sépare des paillettes blanches, nacrées, qui ont pour formule $C^4H^5S.HgS$. Cette substance fond vers 85° ; au-dessus de 120°, elle se décompose. Traitée par l'acide sulfhydrique, elle donne du sulfure de mercure et de l'alcool sulfhydrique.

Si l'on verse de l'alcool sulfhydrique dans une dissolution alcoolique d'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune cristallin, $C^4H^5S.PbS$; c'est l'*alcool sulfoplombique*.

Lorsqu'on chauffe l'alcool sulfhydrique avec du potassium, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme un *alcool sulfopotassique*, $C^4H^5S.KS$:

$$C^4H^5S.HS + K = C^4H^5S.KS + H ;$$

on dissout le produit dans l'alcool qui, par l'évaporation, donne une matière blanche, grenue. L'alcool sulfopotassique, traité par les acides, donne un sel de potasse et de l'alcool sulfhydrique. Lorsqu'on le mêle avec une dissolution alcoolique de chlorure de mercure, il se forme de l'alcool sulfomercurique.

Si l'on distille une dissolution concentrée de 2 parties de pentasulfure de potassium KS^5 avec 3 parties de sulfovinate de chaux, il passe de l'eau et un liquide éthéré particulier ; en lavant ce dernier produit avec de l'eau et le distillant sur du chlorure de calcium, on obtient un liquide, d'une odeur alliacée très-désagréable, bouillant à 151°, et qui a pour formule $C^4H^5S^2$.

Si l'on chauffe un excès d'alcool sulfhydrique avec de l'acide azotique étendu, la liqueur devient rouge, par la production d'une certaine quantité de deutoxyde d'azote qui s'y dissout, mais elle se décolore quand on chauffe. Il s'en sépare, au bout de quelque temps, un liquide oléagineux. On ajoute successivement de l'acide azotique, par petites quantités, jusqu'à ce que l'alcool sulfhydrique soit entièrement décomposé; on étend la liqueur d'eau, et, après avoir lavé le corps huileux à plusieurs reprises, on le distille. Cette nouvelle substance est incolore, d'une odeur extrêmement désagréable ; sa densité est 1,24 ; elle bout vers 130°, mais en s'altérant. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^5S.SO^2$; ce serait donc un éther composé, formé par la combinaison de l'éther sulfhydrique avec l'acide sulfureux.

Lorsqu'on prolonge l'action de l'acide azotique étendu sur l'alcool sulfhydrique, jusqu'à ce que l'action oxydante s'arrête, on obtient un composé acide qui forme, avec les bases, des sels cristallisables. D'après les analyses qui en ont été faites, le sel de baryte aurait pour formule $BaO.(C^4H^5S^2O^4)+HO$.

§ 1407. Si l'on fait passer de l'éther chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique de sulfocarbonate de sulfure de potassium $KS.CS^2$, il se forme un *éther sulfocarbonique*, $C^4H^5S.CS^2$, qui correspond à l'éther carbonique, $C^4H^5O.CO^2$. Après avoir laissé agir les substances pendant quelque temps, on chauffe la liqueur pour chasser l'excès d'éther chlorhydrique, et l'on traite par l'eau ; il s'en sépare un liquide plus pesant que l'eau, d'une odeur alliacée ; c'est l'éther sulfocarbonique $C^4H^5S.CS^2$.

On obtient un alcool *sulfocyanique* $C^4H^5S.C^2AzS$, en distillant un mélange de parties égales de sulfovinate de chaux et de sulfocyanure de potassium, tous deux en dissolution concentrée. Le produit, purifié par des lavages à l'eau, puis par une distillation ménagée, est un liquide incolore, très-limpide, d'une densité de 1,020.

bouillant à 146°. Son équivalent est représenté par 4 vol. de vapeur.

Éther sélenhydrique, ou *acétène monosélené*, C^4H^5Se.

§ 1408. On l'obtient en distillant du séléniure de potassium avec du sulfovinate de potasse. Ses propriétés sont peu connues.

Éther tellurhydrique, ou *acétène monotellé*, C^4H^5Te.

§ 1409. En projetant du tellurure de potassium dans une dissolution chaude de sulfovinate de baryte, puis soumettant la liqueur à la distillation on obtient un liquide, d'un jaune rougeâtre, plus lourd que l'eau, très-vénéneux, et qui bout au-dessus de 100°; c'est l'éther tellurhydrique. Il s'oxyde lentement à l'air, et dépose de l'acide tellureux.

Produits de l'oxydation de l'alcool et de l'éther.

§ 1410. Lorsque l'alcool et l'éther sont soumis à une action oxydante très-énergique, ils se brûlent complétement, et se transforment en eau et en acide carbonique. Lorsque l'action oxydante est moins forte, ils se transforment en acide acétique $C^4H^3O^3.HO$; ils perdent, dans ce cas, 2 éq. d'hydrogène qui forment de l'eau avec 2 éq. d'oxygène abandonnés par le corps oxydant; les 2 éq. d'hydrogène sont remplacés par 2 éq. d'oxygène cédés également par le réactif oxydant. On a ainsi

$$C^4H^5O + 4O = C^4H^3O^3.HO + HO,$$

ou

$$C^4H^5O.HO + 4O = C^4H^3O^3.HO + 2HO.$$

Lorsque l'action oxydante est encore plus faible, elle se borne à enlever 1 seul équivalent d'hydrogène, et à le remplacer par 1 éq. d'oxygène; on obtient ainsi l'*aldéhyde* $C^4H^4O^2$. On a, en effet,

$$C^4H^5O + 2O = C^4H^4O^2 + HO$$

et

$$C^4H^5O.HO + 2O = C^4H^4O^2 + 2HO.$$

Aldéhyde, ou *acétène bioxé*, $C^4H^4O^2$.

§ 1411. L'aldéhyde se forme dans un grand nombre de circonstances où l'alcool, l'éther et les éthers composés sont soumis à des actions oxydantes; la meilleure manière de le préparer consiste à distiller, à une douce chaleur, dans une cornue, un mélange de 6 parties d'acide sulfurique concentré, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool à 0,80, et 6 parties de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine.

La cornue ne doit être remplie qu'au tiers, parce que le mélange se boursoufle beaucoup pendant l'opération. On adapte à la cornue un réfrigérant que l'on fait traverser par de l'eau très-froide, et un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Quand la réaction paraît terminée dans la cornue, on retire le liquide qui s'est condensé dans le récipient, et on le distille, à deux reprises, sur un poids égal de chlorure de calcium. Le liquide obtenu se compose d'aldéhyde, d'un peu d'alcool et d'eau, et d'éthers acétique et formique. Pour en retirer l'aldéhyde on le verse dans de l'éther que l'on a saturé de gaz ammoniac; il s'en sépare alors des cristaux blancs, qui consistent en une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque, $AzH^3.C^4H^4O^2$. On dissout ces cristaux dans leur poids d'eau, on place la dissolution dans une cornue, munie d'un récipient refroidi par un mélange réfrigérant, et l'on verse, par la tubulure, de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On distille au bain-marie, et l'on obtient un liquide qui, distillé sur du chlorure de calcium fondu, donne de l'aldéhyde pur.

L'aldéhyde est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur suffocante; sa densité est 0,790 à 18°; il bout à 21°,8. La densité de sa vapeur est 1,52; son équivalent $C^4H^4O^2$ correspond à 4 vol. de vapeur. Il se dissout, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther; il brûle avec une flamme blanche; il est sans action sur les couleurs végétales. L'aldéhyde absorbe facilement l'oxygène de l'air, surtout en présence de l'eau, et se transforme en acide acétique; tous les oxydants produisent cette transformation : ainsi, l'oxyde d'argent est réduit par une dissolution d'aldéhyde; l'argent métallique vient s'appliquer sur les parois du vase, et les recouvre d'une surface métallique miroitante; l'azotate d'argent produit le même effet si l'on ajoute un peu d'ammoniaque. Les alcalis décomposent l'aldéhyde; il se forme, avec d'autres produits, une matière résineuse brune : cette réaction est souvent indiquée comme caractéristique de l'aldéhyde.

L'aldéhyde pur et anhydre, conservé pendant quelque temps dans un tube hermétiquement fermé, subit des modifications isomériques, différentes suivant la température. A 0° l'aldéhyde se change en une matière cristalline, incolore et transparente, qui fond à + 2° et bout à 94°. Cette matière a une densité de vapeur trois fois plus grande que celle de l'aldéhyde, de sorte que l'on peut admettre que sa formule est $C^{12}H^{12}O^6$. On lui a donné le nom d'*élaldéhyde* Si la température extérieure est, au contraire, de 15 à 20°, il se développe dans l'aldéhyde des cristaux prismatiques allongés, qui finissent par remplir le tube. Ces cristaux se volatilisent à 120° sans se fondre. On a donné le nom de *métaldéhyde* à cette seconde modification

isomérique de l'aldéhyde; on ne connaît pas la densité de sa vapeur.

L'aldéhyde se forme encore toutes les fois que l'alcool brûle au contact de l'air, à une basse température, et d'une manière incomplète; par exemple, lorsqu'on fait tomber ce liquide goutte à goutte sur des plaques métalliques chauffées à 250°, ou lorsqu'on allume une mèche imbibée d'alcool, et que l'on souffle la flamme aussitôt que la plus grande partie de l'alcool s'est évaporée; la mèche se charbonne alors, et la petite quantité de vapeur d'alcool qui arrive au contact des parties en ignition subit une combustion incomplète, et donne de l'aldéhyde, que l'on reconnaît à son odeur suffocante. Il se produit également beaucoup d'aldéhyde dans l'expérience de la lampe sans flamme de Davy (§ 1169).

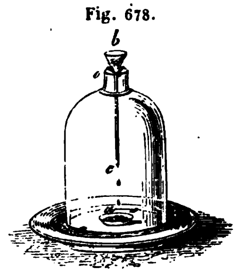
Lorsqu'on fait passer du chlore à travers de l'alcool étendu et refroidi, il ne se forme que de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde; le chlore exerce alors une action oxydante sur l'alcool, en décomposant l'eau et en se combinant avec son hydrogène :

$$C^4H^5O.HO + 2Cl + HO = 2HCl + C^4H^4O^2.$$

Acide acétique, ou *acétène trioxé*, $C^4H^3O^3.HO$.

§ 1412. L'alcool pur, ou seulement étendu d'eau, ne se combine pas avec l'oxygène de l'air, mais la combinaison se fait facilement au contact de certains corps qui n'interviennent pas dans la réaction par leurs éléments chimiques, par exemple, au contact du platine très-divisé. Ce métal peut opérer l'oxydation d'une grande quantité d'alcool aux dépens de l'oxygène de l'air. Pour faire l'expérience, on place sur une assiette une capsule *a* (fig. 678) renfermant du noir de platine; on recouvre la capsule avec une grande cloche en verre portant une tubulure supérieure *o*; on pose cette cloche sur trois petites cales de bois afin que l'air puisse y pénétrer facilement par le bas; enfin, on pose dans la tubulure supérieure, mais sans la boucher, un entonnoir *b*, à longue tige dont l'extrémité *c* est très-effilée. En versant de l'alcool dans l'entonnoir, ce liquide tombe goutte à goutte, sur le platine contenu dans la capsule *a*; il y a élévation de température, et il se développe dans la cloche des vapeurs qui viennent se condenser et ruisseler sur ses parois. Le liquide qui s'est ainsi formé sur le fond de l'assiette est de l'acide acétique presque pur; mais il se produit,

Fig. 678.



en même temps, 1° une certaine quantité d'aldéhyde, facile à reconnaître à son odeur; 2° une substance particulière à laquelle on a donné le nom d'*acétal;* 3° un peu d'éther acétique, provenant de la réaction de l'acide acétique sur l'alcool non décomposé.

Si l'on sature la liqueur acide avec de la craie et qu'on la distille, on obtient, dans le récipient, de l'eau renfermant en dissolution de l'aldéhyde, de l'éther acétique et de l'acétal. Si l'on met cette nouvelle liqueur à digérer avec son poids de chlorure de calcium, celui-ci se combine avec l'eau et avec l'éther acétique, et il s'en sépare un liquide éthéré que l'on distille de nouveau. On rejette les premières parties qui passent à la distillation, parce qu'elles renferment beaucoup d'aldéhyde; les dernières portions sont de l'acétal pur. L'acétal est un liquide incolore, bouillant à 75°, ayant pour densité 0,844, se dissolvant dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition correspond à la formule $C^{12}H^{14}O^{4}$; on peut le regarder comme formé par la réunion, en un seul groupement, de trois molécules d'éther; l'une de ces molécules ayant été modifiée, sous l'influence oxydante, par la substitution de 1 éq. d'oxygène à la place de 1 éq. d'hydrogène $3C^{4}H^{5}O + 2O = C^{12}H^{14}O^{4} + HO$.

§ 1413. L'oxydation de l'alcool aux dépens de l'oxygène de l'air est également déterminée par les ferments organiques, et, en général, par toutes les substances albuminoïdes; c'est sur cette action mystérieuse qu'est fondée la transformation des liqueurs spiritueuses en vinaigre, c'est-à-dire en acide acétique. Les vins de certains crus, riches en matières albuminoïdes, s'aigrissent promptement au contact de l'air et se changent en vinaigre; les vins nouveaux subissent cette altération beaucoup plus rapidement que les vins vieux, parce que ces derniers se sont débarrassés des substances albuminoïdes qui se sont coagulées, et déposées au fond des tonneaux; il faut, pour les rendre susceptibles de fermenter, y délayer un peu de levure et les exposer à l'air. Ce que nous venons de dire des vins s'applique aux autres boissons alcooliques, et même aux dissolutions sucrées, mêlées de ferment, que l'on abandonne au contact de l'air. Pendant la fermentation acide des boissons alcooliques il se sépare une matière mucilagineuse, qui active beaucoup cette fermentation. Cette matière, principalement formée de substances albuminoïdes, a reçu le nom de *mère du vinaigre.*

Pour que l'acétification marche rapidement, il faut que la liqueur alcoolique soit suffisamment étendue d'eau, et qu'elle présente une large surface à l'action oxydante de l'air. En grand, on satisfait à ces conditions de la manière suivante : on emploie une liqueur alcoolique qui renferme 1 partie d'alcool pour 8 ou 9 parties d'eau,

on ajoute à cette liqueur $\frac{1}{1000}$ environ d'un liquide fermentescible, du jus de betterave, de pomme de terre, ou de la petite bière; puis on fait tomber cette liqueur, goutte à goutte, dans des tonneaux (fig. 679) remplis de copeaux de hêtre. Ces tonneaux sont percés de plusieurs trous *a* à leur partie inférieure, ils en portent d'autres *b, b* vers la partie supérieure; un fond *c d e*, établi vers le haut, forme une cuvette dans laquelle on verse la liqueur alcoolique. Ce fond est percé d'un grand nombre de trous, que traversent des bouts de ficelle terminés par des nœuds pour qu'ils ne puissent pas tomber. La liqueur alcoolique s'infiltre le long des ficelles, et tombant en gouttes sur les copeaux, elle s'écoule en couche mince, et présente une large surface à l'action oxydante de l'air; l'oxydation s'opère sous l'influence du ferment contenu dans la liqueur et des matières albuminoïdes du bois; la température s'élève et détermine un courant d'air qui pénètre par les trous inférieurs *a* et sort par les trous supérieurs *b*. L'oxydation marche tellement vite, que le liquide, arrivé au fond du tonneau, ne renferme souvent presque plus d'alcool. Si, après ce premier passage, la conversion de l'alcool en acide acétique n'est pas complète, on le fait passer une seconde fois. La présence de l'acide acétique facilite elle-même la fermentation acétique; aussi a-t-on soin, quand on se sert de copeaux de bois frais, de les laisser pendant quelque temps dans du vinaigre concentré. La température du tonneau exerce aussi une grande influence; si elle était trop froide, il faudrait d'abord verser de la liqueur alcoolique chauffée, pour amener la température entre 30 et 36°.



Fig. 679.

Les liqueurs acides que l'on obtient ainsi, et qui forment nos vinaigres de table, sont des dissolutions étendues d'acide acétique, et contiennent, en outre, les principes non fermentescibles qui existaient dans les liqueurs alcooliques. Si l'on se propose d'en retirer de l'acide acétique pur, il faut soumettre ces liqueurs à la distillation; il passe d'abord un acide très-faible, les portions suivantes contiennent plus d'acide; les dernières sont les plus riches, mais elles sont ordinairement souillées par les produits de la décomposition des matières étrangères. On sature les liqueurs les plus riches

avec du carbonate de soude, et, par évaporation, on en sépare de l'acétate de soude cristallisé. On décompose cet acétate par de l'acide sulfurique, plus ou moins étendu suivant la force de l'acide acétique que l'on veut obtenir.

§ 1414. On prépare aujourd'hui une grande quantité d'acide acétique avec les liqueurs acides que l'on obtient par la distillation du bois. Cette distillation donne des produits très-complexes : des gaz acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, de l'eau contenant en dissolution de l'acide acétique, un liquide volatil l'*esprit de bois*, quelques autres substances solubles, et, enfin, une portion noire, goudronneuse. La dissolution d'acide acétique impur porte, dans les arts, le nom d'*acide pyroligneux*. Pour en séparer l'acide acétique, on la sature d'abord par de la craie ; on obtient une dissolution d'acétate de chaux que l'on décompose par du sulfate de soude ; il se forme de l'acétate de soude et du sulfate de chaux, qui se dépose presque en entier parce qu'il est peu soluble. On évapore la dissolution à sec, et l'on chauffe le résidu d'acétate de soude jusqu'à 200 ou 250°, température qui n'altère pas l'acétate, mais qui décompose les matières empyreumatiques avec lesquelles il est mêlé. On traite ensuite, dans un vase distillatoire, 3 parties d'acétate de soude grillé, par 9,7 d'acide sulfurique ; le premier tiers du liquide qui distille, composé d'acide acétique plus faible, est mis de côté ; les deux autres tiers se composent d'acide très-concentré, mais ils entraînent toujours un peu d'acide sulfurique. Pour les en débarrasser on distille le produit sur de l'acétate de soude anhydre. L'acide acétique que l'on obtient ainsi n'est pas encore à son maximum de concentration ; on l'expose à une basse température, en enveloppant de glace, ou mieux, d'un mélange réfrigérant, les vases qui le contiennent ; l'acide, au maximum de concentration $C^4H^3O^3.HO$, se prend en masse cristalline, et se sépare d'un acide plus aqueux que l'on décante. On réunit les acides cristallisés, et, après les avoir fondus, on les refroidit de nouveau. On ne laisse, cette fois, congeler que la moitié du produit, et on décante la partie liquide ; l'acide solide peut alors être considéré comme au maximum de concentration.

§ 1415. L'acide acétique, au maximum de concentration ou monohydraté $C^4H^3O^3.HO$, est solide aux températures basses ; il fond à +16°. L'acide liquide peut être refroidi souvent à 0°, et au-dessous, sans qu'il cristallise ; on peut même agiter le flacon sans déterminer cette cristallisation ; mais, si l'on y introduit une pointe de verre, un cristal jaillit immédiatement à l'extrémité de cette pointe et la cristallisation se propage successivement dans toute la masse ; la tempéra-

ture s'élève rapidement à $+16°$, et se maintient stationnaire jusqu'à ce que la solidification soit complète. La densité de l'acide acétique monohydraté liquide à $+18°$ est 1,063 ; son odeur est vive et pénétrante ; sa saveur est franchement acide, mais, à cet état de concentration, il exerce sur la peau une action vésicante et fait naître des ampoules. Il bout à 120°. La densité de sa vapeur est 2,09, mais il est nécessaire de déterminer cette densité à une très-haute température, parce que la vapeur de l'acide acétique s'éloigne considérablement des lois des gaz permanents, aux températures qui surpassent peu son point d'ébullition (§ 1275). L'équivalent $C^4H^3O^3.HO$ est représenté par 4 vol. de vapeur, comme celui de l'alcool.

L'acide acétique se mêle à l'eau en toutes proportions ; pour les premières quantités d'eau ajoutées, la liqueur acide prend une densité plus grande que celle de l'acide monohydraté ; le maximum de densité correspond à l'acide $C^4H^3O^3+3HO$, il est 1,079. En ajoutant de plus grandes quantités d'eau, la densité diminue. On ne peut donc pas se servir de l'aréomètre pour déterminer la richesse des liqueurs acétiques.

Le chlore agit énergiquement sur l'acide acétique ; lorsque celui-ci est à l'état monohydraté $C^4H^3O^3.HO$, il se forme un nouvel acide $C^4Cl^3O^3.HO$, l'*acide chloracétique*, dans lequel l'hydrogène de l'acide anhydre est remplacé par une quantité équivalente de chlore. Si l'acide est plus étendu d'eau, le chlore exerce une action oxydante en décomposant l'eau, et l'acide acétique se change en acide oxalique, puis en acide carbonique.

L'acide azotique ordinaire n'agit que faiblement sur l'acide acétique, même à l'aide de la chaleur.

§ 1415 *bis*. Si l'on fait arriver de l'oxychlorure de phosphore PhO^2Cl, goutte à goutte, sur de l'acétate de potasse bien desséché placé dans une cornue tubulée, il s'établit une réaction très-vive, qui se termine sans que l'on ait besoin d'appliquer une chaleur extérieure parce que la température s'élève beaucoup. On recueille dans un récipient refroidi un liquide très-volatil que l'on purifie en le rectifiant une ou deux fois sur de nouvel acétate de potasse. Enfin on le distille dans une cornue munie d'un thermomètre, et l'on recueille seulement le liquide qui distille à 55°. Le chlorure de phosphore $PhCl^3$ donne, avec l'acétate de potasse, une réaction semblable. Ce produit, auquel on a donné le nom de *chlorure acétique*, a pour formule $C^4H^3ClO^2$, qui représente 4 vol. de vapeur. C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante, fumant légèrement à l'air humide. Il bout à 55°, et sa densité à l'état

liquide est de 1,125 à 11°. L'eau se décompose; il se forme de l'acide acétique monohydraté et de l'acide chlorhydrique

$$C^4H^3ClO^2+2HO=C^4H^3O^3.HO+HCl.$$

Si l'on fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur un grand excès d'acétate de potasse, et que l'on distille le produit plusieurs fois sur de l'acétate bien pulvérisé jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien à 55°, on obtient un autre liquide bouillant à 137°,5, et dont la formule $C^4H^3O^3$ (4 vol. de vapeur) représente l'*acide acétique anhydre*. Cette seconde phase de la réaction peut être représentée par l'équation

$$C^4H^3ClO^2+KO.C^4H^3O^3=KCl+2C^4H^3O^3.$$

L'acide acétique anhydre est un liquide incolore; très-mobile, d'une odeur extrêmement forte et analogue à celle de l'acide acétique hydraté; sa densité à 20°,5 est 1,073. Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond, sous la forme de gouttes oléagineuses; mais, par l'agitation prolongée, il se dissout complétement en passant à l'état d'acide acétique hydraté.

§ 1416. L'acide acétique forme, avec les bases, une série nombreuse de sels dont plusieurs reçoivent une application dans les arts. Ces sels sont généralement solubles dans l'eau; quelques-uns se dissolvent dans l'alcool; l'acide acétique forme souvent plusieurs sels avec une même base.

Tous les acétates sont décomposés par la chaleur; mais la décomposition a lieu à des températures très-différentes, et ses produits sont variables selon la nature de la base. Les acétates formés par les oxydes métalliques faciles à réduire, tels que les oxydes d'argent, de mercure, laissent un résidu métallique et dégagent une portion de leur acide acétique non altéré; mais une autre partie de cet acide est complétement brûlée par l'oxygène qu'abandonne l'oxyde métallique, et donne de l'eau et de l'acide carbonique. Les acétates formés par les bases les plus énergiques, comme les acétates alcalins, laissent en résidu du carbonate alcalin, et l'acide acétique est transformé en un liquide volatil neutre C^3H^3O, que l'on appelle *acétone* ou *esprit pyroacétique;* cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$NaO.C^4H^3O^3=NaO.CO^2+C^3H^3O.$$

Les acétates formés par les bases d'une force moyenne, comme l'oxyde de plomb, éprouvent une décomposition complexe : il se dégage, à la fois, de l'acide acétique non altéré, et de l'acétone;

l'acide carbonique provenant de la portion d'acide acétique décomposé se dégage ou reste combiné à la base, suivant que la température est plus ou moins élevée.

Enfin, lorsque l'oxyde métallique de force moyenne est facile à réduire, comme l'oxyde de cuivre, une portion de l'acide acétique est brûlée par l'oxygène de l'oxyde, et donne de l'acide carbonique, le résidu de la distillation se compose de métal, ou d'oxydule.

L'acide acétique forme deux sels cristallisables avec la potasse : l'*acétate neutre* $KO.C^4H^3O^3$, et le *biacétate* $KO.C^4H^3O^3 + HO.C^4H^3O^3$. Le premier s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de potasse et évaporant la liqueur ; ce sel cristallise difficilement, il se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Si on le dissout dans un excès d'acide acétique et qu'on évapore, on obtient des cristaux de biacétate. Ce dernier sel est déliquescent, il fond à 148°, et abandonne à 200° de l'acide acétique monohydraté ; c'est un moyen de préparer cet acide très-pur.

Acétate de soude, $NaO.C^4H^3O^3 + 6HO$. — Nous avons vu que ce sel était préparé en grand dans la fabrication du vinaigre de bois. Il cristallise en gros prismes incolores et transparents, qui sont souvent remarquables par la grande netteté de leurs faces. Il a une saveur fraîche et salée ; il se dissout dans 3 parties d'eau froide et dans 5 parties d'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, mais il l'abandonne ensuite ; chauffé davantage, il éprouve la fusion ignée sans se décomposer ; sa décomposition ne commence qu'à une chaleur voisine du rouge sombre.

En dissolvant l'acétate de soude dans un excès d'acide acétique et faisant évaporer la liqueur on obtient un *biacétate de soude* $(NaO + HO).2C^4H^3O^3$. Ce sel, desséché sous le récipient de la machine pneumatique, donne, par la distillation, de l'acide acétique cristallisable. C'est le procédé le plus sûr pour préparer l'acide acétique monohydraté.

Acétate d'ammoniaque, $(AzH^3.HO).C^4H^3O^3$. — Ce sel s'obtient par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'acide acétique ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; on l'emploie en médecine. A l'ébullition, il perd une portion de son ammoniaque et se change en *biacétate.*

L'*acétate de baryte*, $BaO.C^4H^3O^3 + 3HO$, forme des cristaux prismatiques d'une blancheur éclatante ; il abandonne facilement 2 éq. d'eau à une température peu élevée.

L'*acétate de chaux* ne donne que des cristallisations confuses, affectant la forme de choux-fleurs.

L'*acétate d'alumine* se prépare en versant une dissolution de sulfate d'alumine dans une dissolution d'acétate de baryte ou de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La dissolution, qui renferme alors de l'acétate d'alumine, est employée dans la teinture. Pour en séparer le sel, il faut évaporer la liqueur dans le vide, car, par la chaleur, il dégage de l'acide acétique; l'acétate d'alumine reste sous forme d'une masse gommeuse, sans apparence de cristallisation.

Nous avons déjà décrit, avec des détails suffisants, les propriétés des acétates de plomb et de cuivre, lorsque nous avons fait l'histoire de ces métaux; ce sont des sels importants par leurs applications dans les arts.

Lorsqu'on verse de l'acide acétique concentré dans une dissolution bouillante d'azotate d'oxydule de mercure $Hg^2O.AzO^5$, il se dépose, par le refroidissement, des lamelles cristallines blanches d'*acétate d'oxydule de mercure*, $Hg^2O.C^4H^3O^3$, qui sont anhydres. L'oxyde rouge de mercure se dissout facilement dans l'acide acétique; la liqueur, évaporée lentement, donne de beaux cristaux incolores d'*acétate de protoxyde de mercure*, $HgO.C^4H^3O^3$. Ce sel se dissout sans altération dans l'eau froide, mais, si on le fait bouillir, il abandonne de l'oxyde rouge de mercure parfaitement pur.

Acétate d'argent, $AgO.C^4H^3O^3$. — Ce sel s'obtient en dissolvant le carbonate d'argent dans l'acide acétique; comme il est peu soluble dans l'eau froide, on peut aussi le préparer, par double décomposition, en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'acétate de soude. Si les liqueurs sont concentrées, l'acétate d'argent se dépose en petits cristaux pendant le refroidissement.

Éther acétique, $C^4H^5O. C^4H^3O^3$.

§ 1417. L'éther acétique se forme par la réaction directe de l'acide acétique sur l'alcool, mais la combinaison se fait difficilement; il faut employer de l'alcool anhydre, de l'acide acétique au maximum de concentration, et reverser plusieurs fois dans la cornue la liqueur qui a passé à la distillation. La formation de l'éther acétique est beaucoup plus rapide si l'on ajoute 10 à 15 pour 100 d'acide sulfurique. La meilleure manière de préparer cet éther composé consiste à mêler 7 parties d'acide sulfurique concentré avec 8 parties d'alcool absolu, et à verser cette liqueur sur 10 parties d'acétate de soude anhydre, ou sur 20 parties d'acétate de plomb, placées dans une cornue. On distille tant qu'il passe une liqueur éthérée, et l'on recueille le produit dans un récipient bien refroidi. On verse la liqueur sur

du carbonate de soude desséché, réduit en poudre; ce sel enlève la plus grande partie de l'eau à l'éther acétique, et se combine avec l'acide acétique libre qui a passé à la distillation. On décante la couche liquide qui surnage, et on la distille sur du chlorure de calcium, qui s'empare de l'alcool. La purification complète de l'éther acétique présente d'assez grandes difficultés, parce que cet éther se combine avec le chlorure de calcium, et forme une combinaison cristalline qui ne se détruit que par l'addition de l'eau.

L'éther acétique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée agréable; sa densité est de 0,907 à 0°. Il bout à 74°; la densité de sa vapeur est 3,040, son équivalent $C^4H^5O.C^4H^3O^3$ est donc représenté par 4 volumes de vapeur. Il se mêle, en toute proportion, avec l'alcool et l'éther, et se dissout dans 7 parties d'eau. Il est employé en médecine.

Acide sulfacétique, $C^4H^4O^4.2SO^3$.

§ 1418. Si l'on met en contact, de l'acide sulfurique anhydre avec de l'acide acétique monohydraté $C^4H^3O^3.HO$, il y a combinaison des deux acides, et il se forme un acide composé. On étend la liqueur d'eau et on la sature avec du carbonate de baryte. L'acide sulfurique libre forme du sulfate de baryte insoluble, et l'acide sulfacétique donne un sulfacétate de baryte soluble. La liqueur, évaporée, donne des cristaux qui ont pour formule $2BaO.(C^4H^4O^4.2SO^3)+HO$; ces cristaux perdent leur eau sans se décomposer. Si l'on précipite la baryte du sulfacétate de baryte, par de l'acide sulfurique versé goutte à goutte, ou, si l'on décompose par l'hydrogène sulfuré une dissolution de sulfacétate de plomb, on obtient une liqueur acide qui, évaporée, donne des cristaux déliquescents, fondant à 62° et se solidifiant en une masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée, l'acide sulfacétique se décompose.

L'acide sulfacétique, cristallisé, abandonne 1 éq. d'eau dans le vide, au-dessus de l'acide phosphorique anhydre; sa formule est alors $C^4H^4O^4+2HO$; les 2 éq. d'eau qu'il retient sont de l'eau basique.

Acétone, C^3H^3O.

§ 1419. Nous avons dit (§ 1414) que les acétates alcalins donnent de l'acétone quand on les décompose par la chaleur. La meilleure manière de préparer ce corps consiste à mêler 2 kil. d'acétate de plomb avec 1 kil. de chaux vive en poudre fine, et à chauffer le mélange dans une cornue de terre, ou dans les bouteilles en fer qui servent au transport du mercure; on élève graduellement la tem-

pérature jusqu'au rouge sombre. La liqueur condensée dans le récipient est rectifiée sur du chlorure de calcium; on l'abandonne ensuite, pendant plusieurs jours, sur du chlorure de calcium fondu. Après ce temps on la soumet à une nouvelle distillation, mais on ne recueille que les 3 premiers quarts du produit; le quatrième quart renferme encore beaucoup d'acétone, mais il s'y trouve une quantité notable d'une substance particulière, bouillant à 120°, et à laquelle on a donné le nom de *dumasine.*

L'acétone est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur particulière; sa densité est 0,792; il bout à 55°,6, sa densité de vapeur est 2,022; son équivalent C^3H^3O est représenté par 2 volumes de vapeur. On peut écrire la formule de l'acétone $C^6H^6O^2$ ou $C^6H^5O.HO$; son équivalent est alors représenté par 4 volumes de vapeur comme celui de l'alcool. Il brûle avec une flamme brillante. Il se dissout, en toute proportion, dans l'eau, l'alcool et l'éther; mais le chlorure de calcium et la potasse caustique lui enlèvent facilement l'eau.

§ 1420. Lorsqu'on mêle l'acétone avec 2 fois son volume d'acide sulfurique concentré, il y a dégagement de chaleur et le mélange brunit; on sent en même temps l'odeur de l'acide sulfureux. Si l'on étend alors la liqueur d'eau, et qu'on la sature par du carbonate de baryte, on sépare du sulfate de baryte insoluble, et l'on obtient un sel de baryte soluble qui cristallise en lames nacrées. Ce sel a pour formule

$$2BaO.(C^6H^5O.2SO^3)+HO;$$

son équivalent d'eau s'enlève par la dessiccation.

Si l'on sature la liqueur acide par du carbonate de chaux, on obtient un sel de chaux

$$2CaO.(C^6H^5O.2SO^3)+HO.$$

Si l'on emploie l'acide sulfurique en plus petite proportion, par exemple si l'on traite 2 volumes d'acétone par 1 volume d'acide sulfurique, on obtient encore, en saturant par le carbonate de baryte, un sel de baryte soluble, mais qui ne contient plus que la moitié de l'acide sulfurique de l'acide précédent, et qui ne renferme plus que 1 éq. de base. La formule de ce sel est $BaO.(C^6H^5O.SO^3)+HO$.

§ 1421. Lorsqu'on distille 2 volumes d'acétone et 1 volume d'acide sulfurique, on obtient deux nouveaux produits : le *mésitylène* C^6H^4 et l'*éther mésityque* C^6H^5O.

Le mésitylène nage à la surface du liquide distillé; on l'en sépare avec une pipette, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pure, et on le distille sur du chlorure de calcium. Le mésitylène est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur alliacée, plus léger

que l'eau, et bouillant entre 155 et 160°. D'après la formule que nous avons donnée au mésitylène, ce corps serait à l'acétone, ce que le gaz oléfiant est à l'alcool vinique. Cependant les réactions chimiques du mésitylène ne sont pas favorables à cette manière de voir; elles ont déterminé plusieurs chimistes à donner à ce composé la formule $C^{18}H^{12}$.

§ 1422. On obtient l'éther mésityque, impur, en traitant l'acétone par de l'acide sulfurique; mais on l'obtient très-pur en décomposant l'éther chlorhydrique C^6H^5Cl de l'acétone par une dissolution alcoolique de potasse. A cet effet, on dissout cet éther dans de l'alcool, et, après avoir chauffé, on y verse une dissolution alcoolique de potasse jusqu'à ce que l'on obtienne une réaction alcaline. On étend alors la liqueur d'eau, et il s'en sépare un liquide éthéré, qui vient former la couche supérieure; on le décante à l'aide d'une pipette, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau, et on le distille sur du chlorure de calcium. C'est un liquide incolore, bouillant à 120°, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Sa formule est C^6H^5O.

§ 1423. Si l'on fait passer du gaz acide chlorhydrique à travers l'acétone, ce gaz s'y dissout en grande quantité, et l'on obtient un liquide oléagineux brun, qu'on fait digérer pendant quelque temps sur de la litharge pour lui enlever l'acide chlorhydrique libre; on le lave ensuite, à plusieurs reprises, avec de l'eau, et on le dessèche par du chlorure de calcium. Ce liquide est l'*éther chlorhydrique de l'acétone* C^6H^5Cl; mais il est difficile de l'obtenir pur par ce moyen. On y parvient plus facilement en versant dans 1 partie d'acétone, refroidie par de la glace, 2 parties de perchlorure de phosphore $PhCl^5$, ajoutées successivement et par petites portions. On reprend ensuite par l'eau, qui détermine la séparation de l'éther chlorhydrique sous forme d'un liquide oléagineux jaune. Ce produit ne se laisse pas distiller; il se détruit par la chaleur. Les liqueurs alcalines le décomposent; à la longue, l'eau pure produit, elle-même, cette décomposition.

L'acide azotique concentré agit vivement sur l'acétone; il se forme plusieurs produits, mais leur nature n'est pas encore suffisamment déterminée.

§ 1424. On voit que, par la nature de ses combinaisons, l'acétone se rapproche de l'alcool, si l'on écrit sa formule $C^6H^6O^2$. Mais l'acide $C^6H^5O.2SO^3$ que l'on peut assimiler à l'acide sulfovinique, en diffère en ce qu'il sature 2 éq. de base, tandis que l'acide sulfovinique n'en sature qu'un seul. L'acide sulfovinique, l'éther chlorhydrique et les éthers composés de l'alcool reproduisent de l'alcool quand on les fait bouillir avec des liqueurs alcalines; les produits

correspondants de l'acétone ne donnent pas d'acétone dans cette circonstance. Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la potasse hydratée, chauffée à 200 ou 300°, on obtient de l'acétate de potasse; dans les mêmes circonstances l'acétone ne donne pas un acide correspondant à l'acide acétique. Enfin, on n'a réussi jusqu'à présent à obtenir, avec l'acétone, aucun éther composé.

Série du cacodyle.

§ 1425. Lorsqu'on distille, dans une cornue munie d'un récipient, un mélange, à parties égales, d'acétate de potasse anhydre et d'acide arsénieux, on obtient un produit liquide, appelé d'abord *liqueur de Cadet*, puis *alcarsine*, et enfin *oxyde de cacodyle;* il prend feu au contact de l'air et jouit d'un grand nombre de propriétés remarquables. La composition de cette substance, supposée pure, correspond à la formule C^4H^6AsO. Elle se comporte, dans ses réactions chimiques, comme l'oxyde d'un radical C^4H^6As, jouant un rôle analogue à celui du cyanogène, et qu'on a nommé *cacodyle*. Ce radical entre dans un grand nombre d'autres combinaisons, ainsi que nous le verrons bientôt.

Par suite de la facilité avec laquelle cette substance s'altère au contact de l'air, et de son action vénéneuse sur l'économie animale, il faut prendre, en la préparant, des précautions particulières. La cornue doit être engagée hermétiquement dans un récipient, et celui-ci doit être muni d'un tube qui conduise les vapeurs hors du laboratoire. A la fin de l'opération, le récipient contient trois couches liquides superposées; la couche moyenne, qui est brune et a une consistance huileuse, est formée d'oxyde de cacodyle impur; on la décante à l'aide d'un siphon amorcé avec de l'eau, et on la dirige au fond d'un flacon rempli d'eau bouillie. On l'agite à plusieurs reprises avec cette eau, et l'on décante ensuite celle-ci pour la remplacer par de l'alcool, qui dissout l'oxyde de cacodyle. En versant la dissolution alcoolique dans de l'eau bouillie, on précipite de nouveau l'oxyde de cacodyle sous forme d'une couche liquide, au fond du flacon; on enlève rapidement l'eau surnageante, et, pour empêcher l'action oxydante de l'air, on lui en ferme l'accès par un courant rapide d'hydrogène que l'on fait passer dans le flacon. On ferme alors le flacon, après y avoir introduit du chlorure de calcium destiné à absorber l'eau et l'alcool; on décante le liquide dans une cornue tubulée traversée par un courant d'hydrogène, et à laquelle on adapte un récipient; on distille, en maintenant le courant d'hydrogène, et l'on obtient un liquide incolore, très-fluide, qui est

l'oxyde de cacodyle pur. Ce corps a une odeur forte, très-désagréable; il est très-vénéneux; sa densité est de 1,46. Il se solidifie à — 23°, et bout vers 150°. La densité de sa vapeur est 7,8; 1 volume du corps gazeux est donc formé de :

2	vol.	vapeur de carbone...	1,688
6	»	hydrogène	0,415
½	»	vapeur d'arsenic.....	5,185
½	»	oxygène............	0,553
			7,841

e son équivalent C^4H^6AsO est représenté par 2 volumes de vapeur.

La réaction chimique qui le produit est représentée par l'équation suivante :

$$2(KO.C^4H^3O^3) + AsO^3 = 2(KO.CO^2) + 2CO^2 + C^4H^6AsO.$$

L'oxyde de cacodyle est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en grande quantité dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout le phosphore et le soufre sans s'altérer; mais le chlore, le brôme et l'iode le décomposent rapidement. Il se combine avec l'acide sulfurique anhydre, et forme une combinaison cristalline, déliquescente, qui se dissout dans l'eau en donnant une liqueur acide.

Si l'on verse, dans une dissolution alcoolique d'oxyde de cacodyle, une dissolution étendue de sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc qui est une simple combinaison de l'oxyde de cacodyle avec le chlorure de mercure ; sa formule est $C^4H^6AsO.2HgCl^2$. Cette combinaison se dissout dans l'eau bouillante, et s'en sépare en cristaux par le refroidissement. Le brômure de mercure forme une combinaison analogue.

L'oxyde de cacodyle se dissout dans plusieurs acides, à l'égard desquels il paraît jouer le rôle d'une base faible. Si l'on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution d'oxyde de cacodyle dans l'acide azotique, on obtient un précipité blanc cristallin qui a pour formule $3C^4H^6AsO.(AgO.AzO^5)$.

§ 1426. Au contact de l'air l'oxyde de cacodyle s'échauffe et prend feu ; sa combustion est alors complète, et il se forme des vapeurs épaisses d'acide arsénieux. Mais, si l'on expose à l'air du cacodyle recouvert d'une couche d'eau, l'absorption de l'oxygène se fait lentement ; il se forme de l'acide arsénieux, une substance éthérée particulière, et un produit plus oxygéné du cacodyle, l'*acide cacodylique*. En ajoutant une quantité suffisante d'eau, l'acide cacodylique se dissout ; on évapore cette dissolution et l'on reprend par l'alcool bouil-

lant ; la liqueur alcoolique abandonne, par le refroidissement, l'acide cacodylique en cristaux incolores, parfaitement déterminables. Ce corps est sans odeur et à peu près sans saveur ; il ne s'altère pas à l'air ; il est vénéneux, mais moins que l'acide arsénieux. Il se décompose à 230° sans d stiller. Sa formule est $C^4H^6AsO^4+HO$; il se combine avec les bases, mais ne donne pas de sels cristallisables. Le protochlorure d'étain et l'acide phosphoreux lui enlèvent de l'oxygène, et le ramènent à l'état d'oxyde de cacodyle.

§ 1427. Lorsqu'on distille, avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, la combinaison de l'oxyde de cacodyle avec le chlorure de mercure, on obtient un *chlorure de cacodyle*, C^4H^6AsCl. Le produit doit être mis en contact avec du chlorure de calcium et avec de la chaux vive, puis distillé. Le chlorure de cacodyle forme un liquide incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur vive ; il est insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais il se dissout, en toutes proportions, dans l'alcool. Il résiste à un froid de —45° sans se solidifier ; il bout un peu au-dessus de 100°, sa vapeur prend feu au contact de l'air. L'azotate d'argent lui enlève complétement son chlore, et reproduit de l'oxyde de cacodyle. Lorsqu'on traite de l'oxyde de cacodyle par de l'acide chlorhydrique gazeux, il se forme encore du chlorure de cacodyle, mais une portion se précipite en combinaison avec l'eau formée. La densité de vapeur du chlorure de cacodyle est 4,86 ; son équivalent correspond donc à 4 volumes de vapeur.

On peut préparer un brômure et un iodure de cacodyle par des procédés analogues à ceux qui donnent le chlorure.

Le chlorure de cacodyle se décompose partiellement au contact de l'eau, et il se forme une combinaison de 1 éq. d'oxyde de cacodyle avec 3 éq. de chlorure de cacodyle. Cette combinaison est volatile, elle bout à 109° ; la densité de sa vapeur est 5,35, de sorte qu'elle est formée de 3 vol. de vapeur de chlorure de cacodyle et de 1 vol. d'oxyde de cacodyle, sans condensation. Le brômure et l'iodure de cacodyle donnent des combinaisons analogues.

Si l'on verse du perchlorure de platine dans une dissolution alcoolique de chlorure de cacodyle, on obtient un précipité rouge brique, qui est probablement une simple combinaison des deux corps ; mais, si l'on fait bouillir la liqueur, le précipité se redissout et donne une liqueur dont on ne peut plus précipiter, ni le platine, ni le chlorure de cacodyle, par les réactifs qui les précipitent ordinairement. La nouvelle combinaison est une véritable base, qui forme des combinaisons cristallisables avec plusieurs acides.

§ 1428. On obtient un *sulfure de cacodyle*, C^4H^6AsS, en distillant du chlorure de cacodyle avec du sulfhydrate de sulfure de ba-

ryum ; de l'hydrogène sulfuré se dégage, et il passe, à la distillation, de l'eau et du sulfure de cacodyle que l'on purifie en le faisant digérer sur du chlorure de calcium et sur du carbonate de plomb, puis en le distillant au milieu d'un courant d'hydrogène. Le sulfure de cacodyle forme un liquide incolore, qui ne fume pas à l'air ; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps se combine directement avec le soufre et forme une combinaison plus sulfurée, que l'on peut obtenir cristallisée en la dissolvant dans l'éther. Il absorbe rapidement l'oxygène de l'air et forme alors plusieurs composés, parmi lesquels on remarque l'acide cacodylique. L'acide chlorhydrique décompose le sulfure de cacodyle; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme du chlorure de cacodyle ; l'acide sulfurique et l'acide phosphorique le décomposent également ; il se forme un sulfate et un phosphate d'oxyde de cacodyle.

La densité de vapeur du sulfure de cacodyle est 8,39 ; sa formule correspond donc à 2 volumes de vapeur.

§ 1429. On obtient le *cyanure de cacodyle* C^4H^6AsCy en distillant l'oxyde de cacodyle avec du cyanure de mercure ; il reste, dans la cornue, de l'oxyde de mercure ; le cyanure de cacodyle distille et vient former, au fond de l'eau du récipient, une couche huileuse qui, en réfroidissant, se prend en masse cristalline. On exprime ces cristaux entre plusieurs doubles de papier joseph, et on les distille sur de la baryte. Le cyanure de cacodyle fond à 32°,5, il bout à 140°. L'eau n'en dissout que des traces, mais l'alcool et l'éther en dissolvent de grandes quantités. C'est une substance des plus vénéneuses, dont il faut éviter de respirer les vapeurs. Elle s'oxyde promptement à l'air. La densité de sa vapeur est 4,55 ; son équivalent est représenté par 4 volumes de vapeur.

§ 1430. En chauffant, à l'abri de l'air, du zinc bien décapé avec du chlorure de cacodyle, on reconnaît que le métal est attaqué sans qu'il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient une masse cristalline blanche. On traite cette matière par de l'eau, qui dissout le chlorure de zinc, et il se sépare un liquide oléagineux, plus dense que l'eau ; on le fait digérer pendant quelque temps avec du zinc bien brillant, et on le distille après l'avoir laissé séjourner quelque temps sur du chlorure de calcium et de la chaux vive. Cette substance est le *cacodyle*, c'est-à-dire le radical de toutes les combinaisons que nous venons d'étudier. C'est un liquide incolore, très-réfringent, plus inflammable encore que l'oxyde de cacodyle avec lequel il présente cependant beaucoup de ressemblance ; il se solidifie à —6° et bout vers 170°. Exposé à un faible courant d'air, il forme un brouil-

lard épais et se change d'abord en oxyde de cacodyle, puis en acide cacodylique. Le soufre, le chlore, le brôme se combinent directement avec lui et forment les sulfure, chlorure et brômure de cacodyle. La densité de sa vapeur est 7,28; son équivalent C^4H^6As correspond à 2 volumes de vapeur.

Les produits du cacodyle présentent un double intérêt, d'abord comme substances organiques dans lesquelles l'arsenic est principe constituant, et ensuite parce qu'ils sont du petit nombre de substances organiques dans lesquelles on a pu démontrer l'existence d'un radical composé, qui, isolé, reproduit, par combinaison directe, tous les corps de la série.

Produits de l'action du chlore sur les substances de la série alcoolique.

Action du chlore sur l'éther chlorhydrique.

§ 1431. Placé dans un endroit peu éclairé, le chlore reste sans action sur l'éther chlorhydrique; mais, sous l'influence d'une lumière vive, et mieux sous celle des rayons solaires directs, la réaction s'établit avec développement de chaleur; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se condense une liqueur éthérée. Lorsqu'on veut préparer une quantité considérable de cette liqueur on dispose l'appareil comme le montre la figure 680. Dans le ballon A on place de l'alcool saturé de gaz acide

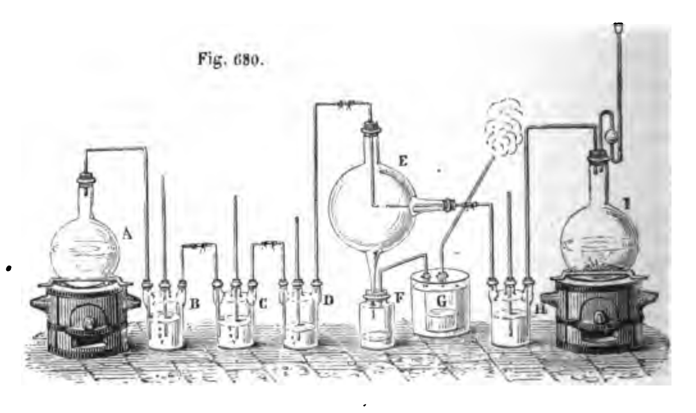


Fig. 680.

chlorhydrique, ou simplement un mélange de volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique du commerce très-fumant. On fait traverser

au gaz un premier flacon laveur B renfermant de l'eau, puis un second flacon C contenant de l'acide sulfurique concentré ; enfin un troisième flacon D contenant de l'eau. On place, dans l'autre ballon I, du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique pour préparer le chlore, qui se lave dans l'eau du flacon H. Les deux gaz sont amenés, par deux tubes dont les orifices sont en regard l'un de l'autre, dans le ballon à trois tubulures E ; la tubulure inférieure est engagée dans le flacon F destiné à recueillir la partie la moins volatile du produit ; la partie la plus volatile se condense dans le flacon G qui doit être bien refroidi. Le ballon E dans lequel se réunissent les deux gaz doit être exposé au soleil, au moins au commencement de l'opération ; car, une fois que la réaction s'est établie, elle continue à l'ombre et ne s'arrête même pas quand le jour vient à tomber. Il faut avoir soin de tenir l'éther chlorhydrique en excès par rapport au chlore ; sans quoi celui-ci exercerait une action subséquente sur le premier produit et en donnerait un second plus chloruré. Il est d'ailleurs difficile d'éviter, dans une opération qui dure longtemps, la formation d'une petite quantité de ce second produit, à moins de continuer l'opération à l'ombre ; mais, comme il est moins volatil, il s'arrête presque en totalité dans le premier flacon récipient. On lave la liqueur plusieurs fois avec de l'eau, puis on la distille au bain-marie, sur de la chaux vive, pour la priver entièrement d'eau et d'acide chlorhydrique. Les premières gouttes qui passent à la distillation doivent être rejetées, parce qu'elles renferment souvent un peu d'éther chlorhydrique non altéré, qui est resté en dissolution ; on met également de côté le dernier quart parce qu'il peut renfermer une petite quantité de produits plus chlorurés.

La liqueur que l'on obtient ainsi a pour formule $C^4H^4Cl^2$; c'est l'*éther chlorhydrique monochloré ;* elle présente la même composition que la liqueur des Hollandais, dont elle se rapproche complétement par l'odeur et par la saveur. Sa densité de vapeur est aussi exactement la même, 3,42 ; mais le point d'ébullition est très-différent, car l'éther chlorhydrique monochloré bout à 64°, tandis que la liqueur des Hollandais bout à 82°,5. Ces deux substances diffèrent d'ailleurs complétement par leurs réactions chimiques ; ainsi, une dissolution alcoolique de potasse décompose immédiatement, à froid, la liqueur des Hollandais ; il se forme du chlorure de potassium et il se dégage de l'hydrogène bicarboné monochloré C^4H^3Cl. L'éther chlorhydrique monochloré ne présente rien de semblable : si l'on distille cette substance avec la dissolution alcoolique de potasse, il ne s'en altère qu'une fraction très-minime sans production d'hydrogène bicarboné monochloré. La liqueur des Hollan-

dais est attaquée immédiatement, et à froid, par le potassium ; de l'hydrogène se dégage, il se forme du chlorure de potassium et de l'hydrogène bicarboné monochloré; dans l'éther chlorhydrique monochloré, au contraire, le potassium conserve son brillant métallique. La liqueur des Hollandais diffère donc de son isomère, l'éther chlorhydrique monochloré, en ce que 1 éq. d'hydrogène et 1 éq. de chlore se trouvent engagés dans la combinaison sous un tout autre état. Dans les réactions que nous venons de décrire, ces deux éléments se comportent comme s'ils existaient, dans la liqueur des Hollandais, à l'état d'acide chlorhydrique; c'est ce qui a déterminé quelques chimistes à donner à la liqueur des Hollandais la formule.................................... $C^4H^3Cl.HCl$,
et à l'éther chlorhydrique monochloré la formule.. $C^4H^4Cl^2$;
la différence des réactions chimiques se trouve ainsi complétement représentée.

§ 1432. En faisant agir successivement, et sous l'influence de la lumière solaire, le chlore sur l'éther chlorhydrique monochloré, avec les précautions que nous avons décrites pour la préparation des divers degrés de chloruration de la liqueur des Hollandais, on obtient les produits suivants :

Éther chlorhydrique bichloré... $C^4H^3Cl^3$ isomère avec la liqueur des Hollandais monochlorée ;
Éther chlorhydrique trichloré... $C^4H^2Cl^4$ isomère avec la liqueur des Hollandais bichlorée ;
Éther chlorhydrique quadrichloré C^4HCl^5 isomère avec la liqueur des Hollandais trichlorée ;
Éther chlorhydrique perchloré... C^4Cl^6 identique avec la liqueur des Hollandais perchlorée, ou sesquichlorure de carbone.

Le produit final de l'action du chlore sur l'éther chlorhydrique est donc le même que celui qui donne la liqueur des Hollandais ; c'est le sesquichlorure de carbone cristallisé, dont nous avons décrit les propriétés (§ 1381). Les trois produits $C^4H^3Cl^3$,$C^4H^2Cl^4$, et C^4HCl^5 dérivés de l'éther chlorhydrique diffèrent complétement, par leurs propriétés physiques, des produits isomères que l'on obtient de la liqueur des Hollandais ; en effet,

L'éther chlorhydrique bichloré......... $C^4H^3Cl^3$ bout à 75° ;
La liqueur des Hollandais monochlorée. » 115°;
L'éther chlorhydrique trichloré......... $C^4H^2Cl^4$ » 105°;

La liqueur des Hollandais bichlorée...		bout à	135°;
L'éther chlorhydrique quadrichloré. ...	C^4HCl^5	»	146°;
La liqueur des Hollandais trichlorée...		»	153°.

Le dernier produit, le sesquichlorure de carbone, est commun aux deux séries, il bout à 180°.

§ 1433. Les éthers chlorhydriques, bichloré et trichloré, diffèrent très-nettement, par leurs réactions chimiques, de leurs isomères la liqueur des Hollandais monochlorée, et la liqueur des Hollandais bichlorée. En effet, les produits dérivés de la liqueur des Hollandais donnent, par la dissolution alcoolique de potasse, le premier de l'hydrogène bicarboné bichloré $C^4H^2Cl^2$, le second de l'hydrogène bicarboné trichloré C^4HCl^3; les produits isomères dérivés de l'éther chlorhydrique ne donnent rien de semblable; ils résistent à l'action de la potasse, et il ne se forme à la longue que des substitutions d'oxygène au chlore. On explique donc encore parfaitement les différences que présentent, dans cette réaction chimique, les deux séries isomères, en écrivant les produits dérivés de la liqueur des Hollandais $C^4H^2Cl^2.HCl$ et $C^4HCl^3.HCl$.

L'éther chlorhydrique quadrichloré, et son isomère la liqueur des Hollandais trichlorée, présentent également des différences notables dans leurs réactions chimiques; la liqueur des Hollandais trichlorée est attaquée facilement par la dissolution alcoolique de potasse et donne de l'hydrogène bicarboné perchloré C^4Cl^4 ou chlorure de carbone; l'éther chlorhydrique quadrichloré se laisse attaquer bien plus facilement par la dissolution alcoolique de potasse que les produits qui l'ont précédé, mais la réaction est loin d'être aussi simple que celle qui s'exerce sur son isomère.

§ 1434. On peut regarder l'éther chlorhydrique comme dérivé d'un hydrogène carboné, l'acétène C^4H^6, que l'on n'a pas réussi jusqu'ici à préparer, et qui serait, dans sa constitution, différent de l'hydrogène carboné C^4H^6, que nous avons supposé (§ 1382) servir de départ à la série de la liqueur des Hollandais; on aurait alors la série suivante :

Hydrogène carboné inconnu, acétène..........	C^4H^6	densité	»	bout à	»
Éther chlorhydrique, ou acétène monochloré	C^4H^5Cl	»	0,840	»	12°,5
Éther chlorhydrique monochloré, ou acétène bichloré..........	$C^4H^4Cl^2$	»	1,174	»	64,0

Éther chlorhydrique bichloré, ou acétène trichloré...........	$C^4H^3Cl^3$	densité 1,372	bout à	75°,0
Éther chlorhydrique trichloré, ou acétène quadrichloré........	$C^4H^2Cl^4$	» 1,530	»	102 ,0
Éther chlorhydrique quadrichloré, ou acétène quintichloré.	C^4HCl^5	» 1,644	»	146 ,0
Éther chlorhydrique perchloré, ou acétène perchloré.......	C^4Cl^6	» »	»	180 ,0

Produits de l'action du chlore sur l'éther, C^4H^5O.

§ 1435. L'éther est attaqué très-violemment par le chlore; la température s'élève beaucoup, la matière noircit et peut prendre feu si le chlore arrive en grande quantité, et si l'appareil est exposé au soleil.

Lorsqu'on opère dans une chambre peu éclairée, et qu'on épuise toute l'action du chlore en élevant même un peu la température vers la fin de l'opération, on obtient un produit que l'on peut regarder comme l'*éther bichloré*, car il a pour formule $C^4H^3Cl^2O$. C'est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur qui rappelle le fenouil; sa densité est 2,5: il se décompose vers 140° sans entrer en ébullition. Chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, il forme du chlorure de potassium et de l'acétate de potasse, d'après l'équivalence suivante :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = 2KCl + KO.C^4H^3O^3;$$

les 2 équivalents de chlore sont donc remplacés par 2 éq. d'oxygène.

Si l'on chauffe l'éther bichloré au milieu d'un courant de gaz acide sulfhydrique, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et, si l'on chauffe suffisamment, il passe à la distillation un liquide oléagineux, que le refroidissement solidifie en grande partie. On enlève cette matière, on l'exprime entre plusieurs doubles de papier joseph, et on la dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux de deux substances que l'on fait cristalliser de nouveau jusqu'à ce qu'on n'obtienne que des formes prismatiques d'une seule espèce. La composition de la matière correspond alors à la formule $C^4H^3S^2O$; elle dérive de la substance primitive $C^4H^3Cl^2O$, l'éther bichloré, par le remplacement des 2 éq. de chlore par 2 éq. de soufre; c'est donc l'éther C^4H^5O dont 2 éq. d'hydrogène ont été remplacés par 2 éq. de soufre; en un mot, c'est l'*éther bisulfuré*. Cette substance est insoluble dans l'eau; elle se décompose vers 120° sans distiller. Une dissolution alcoolique de

potasse la décompose ; il se forme du sulfure de potassium et de l'acétate de potasse :

$$C^4H^3S^2O + 3KO = 2KS + KO.C^4H^3O^3.$$

Les liqueurs alcooliques qui ont servi à la purification de l'éther bisulfuré laissent déposer, à la fin de leur évaporation, des aiguilles jaunes qui ont pour formule C^4H^3ClSO ; c'est l'éther bichloré dont un seul équivalent de chlore a été remplacé par 1 éq. de soufre.

§ 1436. Lorsqu'on arrête à un moment convenable l'action du chlore sur l'éther, le liquide contient beaucoup d'*éther monochloré* C^4H^4ClO. Ce produit se forme notamment lorsqu'on fait arriver dans un ballon exposé à la lumière diffuse, du chlore et de la vapeur d'éther en excès, et que l'on distille le liquide obtenu, en fractionnant les produits ; les premières parties qui passent à la distillation renferment beaucoup d'éther et d'éther chlorhydrique ; l'éther monochloré C^4H^4ClO distille vers 180°. Ce produit se forme souvent en quantité notable dans la préparation de la liqueur des Hollandais, lorsque l'hydrogène bicarboné arrive chargé de vapeurs d'éther.

La préparation des éthers chlorés purs présente souvent d'assez grandes difficultés, et elle serait presque impossible si on opérait au soleil. Il se forme nécessairement dans cette préparation une grande quantité d'éther chlorhydrique, par la réaction qu'exerce sur l'éther non altéré C^4H^5O l'acide chlorhydrique provenant de la combinaison du chlore avec l'hydrogène enlevé à l'éther. Si l'on opère dans un endroit peu éclairé, cet éther chlorhydrique se dégage, presque entièrement, sans être ultérieurement attaqué par le chlore ; mais il n'en serait pas de même si l'on opérait au soleil, parce que l'éther chlorhydrique serait alors attaqué par le chlore, et donnerait des éthers chlorhydriques chlorés, beaucoup moins volatils, et qui resteraient dissous dans les éthers chlorés.

§ 1437. L'action du chlore sur l'éther ne s'arrête pas à l'éther bichloré $C^4H^3Cl^2O$; elle continue si l'on fait l'expérience au soleil, et l'on obtient des liquides de plus en plus riches en chlore, et de plus en plus pauvres en hydrogène. Si l'on épuise l'action du chlore, en versant le liquide très-chloré dans de grands flacons remplis de chlore sec, et exposés à une radiation solaire intense, on obtient des cristaux blancs, remarquables par leurs belles formes et leur grosseur. C'est l'*éther perchloré* C^4Cl^5O, dans lequel tout l'hydrogène de l'éther C^4H^5O a été remplacé par du chlore. L'éther perchloré fond à 69° ; chauffé jusqu'à 300°, il n'entre pas en ébullition, mais il se décompose en sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, et en un produit liquide

qui a pour formule $C^4Cl^4O^2$; c'est l'*aldéhyde chloré*. La décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$2C^4Cl^5O = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

Lorsqu'on traite l'éther perchloré par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, il se forme du chlorure de potassium et un nouveau composé qui a pour formule C^4Cl^3O ; ce corps appartient évidemment à la série de l'hydrogène bicarboné C^4H^4; 3 éq. de chlore ayant remplacé 3 éq. d'hydrogène, et 1 éq. d'oxygène occupant la place du dernier équivalent d'hydrogène. Traité par le chlore, au soleil, le corps C^4Cl^3O reproduit l'éther perchloré C^4Cl^5O. Les deux substances C^4Cl^5O et C^4Cl^3O présentent donc entre elles des relations tout à fait semblables à celles qui existent entre les deux chlorures de carbone C^4Cl^6 et C^4Cl^4, dont le premier appartient à la série de l'éther chlorhydrique, et le second à la série de l'hydrogène bicarboné.

Il est essentiel, pour obtenir de l'éther perchloré pur, de n'exposer à l'action du chlore en excès, sous l'influence des rayons solaires, que de l'éther déjà complétement chloré à l'ombre et débarrassé d'éther et d'éther chlorhydrique ; car, sans cela, il se formerait, inévitablement, de grandes quantités de chlorure de carbone C^4Cl^6 qui resterait mêlé à l'éther chloré.

Il est nécessaire également d'opérer sur de l'éther anhydre, et avec du chlore parfaitement desséché, car, s'il existe de l'eau en présence, celle-ci est décomposée par le chlore, et son oxygène naissant exerce une action oxydante sur l'éther (§ 1408) ; il se forme de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$, et, par suite, les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde se mêleraient à ceux de l'action du chlore sur l'éther C^4H^5O.

Action du chlore sur l'éther sulfhydrique, C^4H^5S.

§ 1438. L'éther sulfhydrique est vivement attaqué par le chlore, avec dégagement d'acide chlorhydrique ; il prend même feu quand on le projette dans un flacon rempli de chlore gazeux. On commence par attaquer l'éther sulfhydrique par le chlore, dans un endroit peu éclairé, et en faisant arriver le chlore lentement, afin d'éviter une trop grande élévation de température ; quand l'action s'arrête, on expose l'appareil au soleil, et l'on fait passer du chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On expose ce liquide dans le vide, à côté d'une capsule remplie d'une dissolution concentrée de potasse caustique qui absorbe le chlore et

l'acide chlorhydrique qu'il contient, et l'on obtient un liquide jaune, d'une odeur extrêmement désagréable et très-persistante, ayant pour densité 1,673 et se décomposant vers 160°. La formule de ce corps est C^4HCl^4S, c'est l'*éther sulfhydrique quadrichloré ;* il est probable qu'il existe des produits intermédiaires, mais ils n'ont pas été préparés jusqu'à présent.

Action du chlore sur l'alcool, $C^4H^6O^2$.

§ 1439. Le chlore agit très-vivement sur l'alcool et donne des produits très-variés, suivant que l'alcool est plus ou moins aqueux. Nous supposerons d'abord le cas le plus simple, celui où l'alcool est anhydre, et nous admettrons que le chlore arrive parfaitement desséché. L'alcool absorbe une très-grande quantité de chlore, sans qu'il se dégage d'acide chlorhydrique si l'on maintient sa température suffisamment basse. Si, au bout d'un certain temps, on verse de l'eau dans le produit, on en sépare un liquide oléagineux, qui tombe au fond du vase et qui est un mélange de plusieurs substances chlorées ; on donne à ce produit le nom d'*huile chloralcoolique*, mais on ne connaît pas les substances qui le composent. Si l'on continue indéfiniment l'action du chlore sur l'alcool, il s'en sépare bientôt un liquide huileux, qui augmente successivement, et finit par composer toute la masse. Ce liquide est également très-complexe; on le chauffe doucement, pour dégager les produits très-volatils, tels que l'éther chlorhydrique et ses premiers produits chlorés, qui, s'ils restaient dans le mélange, se transformeraient plus tard en chlorure de carbone C^4Cl^6. On continue de faire agir le chlore, en élevant la température, et l'on achève l'action sous l'influence des rayons solaires. Le liquide obtenu doit être mélangé avec 3 ou 4 fois son volume d'acide sulfurique ; on agite vivement le flacon à plusieurs reprises, et l'on distille sur l'acide sulfurique. Le produit de cette rectification est distillé de nouveau dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et l'on rejette les premiers produits qui sont chargés de beaucoup d'acide chlorhydrique. On recueille à part le produit qui distille à 94°, et qui forme un liquide incolore, d'une odeur suffocante, qui fait pleurer ; sa densité est 1,502. La composition de ce corps correspond à la formule $C^4HCl^3O^2$: on lui donne le nom de *chloral*, mais ce n'est autre chose que l'*aldéhyde trichloré*. Son équivalent correspond à 4 vol. de vapeur.

On s'explique, de la manière suivante, la formation du chloral, par l'action du chlore sur l'alcool : la formule de l'alcool anhydre

est $C^4H^6O^2$; mais dans le plus grand nombre de ses réactions, ce corps se comporte comme une combinaison d'éther C^4H^5O et d'eau HO. Le chlore agissant sur l'alcool donne les mêmes produits que s'il agissait sur un mélange de 1 éq. d'éther et de 1 éq. d'eau : il exerce d'abord une action oxydante en décomposant l'équivalent d'eau, et le produit de cette action est de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$; on obtient, en effet, dans les premiers temps de l'action du chlore sur l'alcool, une grande quantité d'aldéhyde, qu'on peut séparer par la distillation. Mais si l'action du chlore continue, comme il n'y a plus d'eau, la première action oxydante est remplacée par une action chlorurante, la matière perd de l'hydrogène et gagne des quantités équivalentes de chlore. La réaction s'arrêtant, même sous l'influence des rayons solaires les plus intenses de nos climats, au moment où la substance retient encore 1 éq. d'hydrogène, on a le chloral $C^4HCl^3O^2$. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4H^5O.HO + 8Cl = C^4HCl^3O^2 + 5HCl.$$

Le chloral doit donc être considéré comme de l'*aldéhyde trichloré*. On n'a pas réussi, jusqu'ici, à enlever directement par le chlore l'équivalent d'hydrogène qui reste dans l'aldéhyde trichloré, de manière à produire l'*aldéhyde quadrichloré* ou *perchloré* $C^4Cl^4O^2$. Mais on a obtenu cette dernière substance indirectement ; c'est un des produits de la décomposition de l'éther perchloré C^4Cl^5O par la chaleur (§ 1437).

Le chloral se dissout dans l'eau en grande quantité et sans se décomposer ; si l'on évapore cette dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique concentré, il s'en sépare des cristaux qui sont formés par une combinaison du chloral avec l'eau, le *chloral hydraté*, $C^4HCl^3O^2.HO$; cet hydrate présente le groupement moléculaire de l'alcool $C^4H^5O.HO$. Le chloral a une telle affinité pour l'eau qu'il attire l'humidité de l'air, et se transforme en cristaux de chloral hydraté. Ces cristaux peuvent être sublimés sans qu'ils se décomposent ; mais ils abandonnent leur eau quand on les distille avec de l'acide sulfurique concentré, et le chloral anhydre passe à la distillation.

Le chloral se décompose par une dissolution aqueuse de potasse ; il se forme deux produits qui appartiennent à la série de l'hydrogène protocarboné C^2H^4, savoir : l'acide formique C^2HO^3 et le chloroforme C^2HCl^3 ; la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4HCl^3O^2.HO + KO = KO.C^2HO^3 + C^2HCl^3.$$

Le groupement moléculaire de l'alcool se dédouble donc dans ce

cas, et produit deux groupes présentant le groupement de l'hydrogène protocarboné.

Lorsque le chloral anhydre est abandonné pendant longtemps dans un tube scellé à la lampe, il ne tarde pas à se troubler ; il dépose sur les parois du tube une matière blanche, qui augmente en quantité jusqu'à ce qu'elle ait remplacé la totalité du liquide. C'est une modification isomérique du chloral, qui ne présente plus aucune des propriétés caractéristiques de ce dernier corps ; ainsi, elle est sans odeur, ressemble, par son aspect, à de la porcelaine, ne se dissout plus dans l'eau, ce qui lui a fait donner le nom de ***chloral insoluble***. Le chloral insoluble reproduit, par la chaleur, le chloral ordinaire qui distille. Si le tube dans lequel on a renfermé le chloral présente la forme de la figure 681, on peut chauffer la partie *a*, où le chloral s'est solidifié, et obtenir dans la partie *b* le chloral liquide qui distille ; ce chloral liquide ne tarde pas à se solidifier de nouveau ; de sorte que le même tube peut servir à répéter indéfiniment l'expérience.

Fig. 681.

Si l'alcool renfermait de l'eau, ou si le chlore par lequel on le traite n'était pas parfaitement desséché, la réaction pourrait être encore beaucoup plus complexe. En effet, supposons que l'alcool renferme un équivalent d'eau, la première période oxydante due à la décomposition de l'eau ne s'arrêterait pas à la formation de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, elle transformerait cette substance en acide acétique $C^4H^3O^3$,

$$C^4H^3O.HO + HO + 2Cl = C^4H^3O^3 + 2HCl.$$

Il se formerait donc plus tard, pendant la période chlorurante, des produits de l'action du chlore sur l'acide acétique.

Mais il y a plus, l'acide acétique, se dissolvant dans l'alcool non altéré, pourrait produire, surtout sous l'influence de l'acide chlorhydrique qui se forme en abondance, de l'éther acétique, lequel donnerait plus tard, par l'action du chlore, des éthers acétiques chlorés. On conçoit, d'après cela, combien ces produits peuvent être complexes, et il serait souvent impossible de débrouiller les réactions, si l'on n'était pas guidé par la théorie.

Enfin, si l'alcool était très hydraté, la période oxydante continuerait jusqu'à ce que l'alcool fût entièrement brûlé en eau et en acide carbonique.

Produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$.

§ 1440. Après ce que nous venons de dire touchant l'action du

chlore sur l'alcool, nous avons peu de chose à dire relativement à l'action du chlore sur l'aldéhyde. En faisant agir le chlore sur l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ on obtient une grande quantité de chloral, $C^4HCl^3O^2$, mais il est mêlé d'autres produits moins volatils qui n'ont pas encore été examinés. Il est très-probable que ces produits sont les aldéhydes chlorés, $C^4H^3ClO^2$ et $C^4H^2Cl^2O^2$, qu'une action plus prolongée du chlore aurait transformés en chloral.

Produits de l'action du chlore sur l'acide acétique, $C^4H^3O^3.HO$.

§ 1441. Le chlore agit énergiquement sur l'acide acétique monohydraté, et finit, sous l'influence des rayons solaires, par lui enlever complétement son hydrogène, lequel est remplacé par une quantité équivalente de chlore ; il se forme un produit cristallisé $C^4Cl^3O^3.HO$, l'*acide chloracétique*, qui est un acide énergique, et présente la même capacité de saturation que l'acide acétique. Il est probable qu'il existe des composés chlorés intermédiaires ; mais on ne les a pas recherchés jusqu'ici. Pour préparer l'acide chloracétique, on remplit de chlore bien sec des flacons de 5 à 6 litres de capacité, bouchés à l'émeri ; on verse dans chacun 4 ou 5 grammes d'acide acétique monohydraté, et l'on expose les flacons au soleil ; leurs parois se couvrent bientôt de cristaux qui consistent en un mélange d'acide chloracétique et d'acide oxalique ; le gaz du flacon est formé par de l'acide chlorhydrique et du gaz chlorocarbonique, résultant d'une décomposition plus avancée, qui a lieu, peut-être, sous l'influence d'une petite quantité d'eau dont il est difficile de débarrasser le chlore et les parois du ballon. On dissout les cristaux dans l'eau, et l'on fait évaporer la dissolution dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré ; l'acide oxalique cristallise le premier ; on décante les eaux mères, on les laisse évaporer complétement, et l'on distille le résidu avec de l'acide phosphorique anhydre. L'acide oxalique qui pouvait y rester se trouve décomposé en oxyde de carbone et en acide carbonique, et l'acide chloracétique distille ; il est bon de ne pas recueillir le premier produit parce qu'il peut renfermer un peu d'acide acétique.

L'acide chloracétique cristallise en lames rhomboédriques ou en aiguilles incolores, déliquescentes à l'air ; il fond à 45° et bout vers 200°. Il se combine avec les bases, et forme un grand nombre de sels solubles et cristallisables.

Le chloracétate de potasse a pour formule		$KO.C^4Cl^3O^3 + 2HO$
Le chloracétate d'ammoniaque	»	$(AzH^3.HO).C^4Cl^3O^3 + 4HO$
Le chloracétate d'argent	»	$AgO.C^4Cl^3O^3$.

Les chloracétates, chauffés avec un excès de potasse, donnent du chloroforme et un carbonate alcalin ; si l'on prolonge la réaction, le chloroforme se change lui-même en acide formique. On a, en effet :

$$KO.C^4Cl^3O^3 + KO.HO = C^2HCl^3 + 2(KO.CO^2).$$
$$KO.C^4Cl^3O^3 + 5KO = KO.C^2HO^3 + 2KO.CO^2 + 3KCl.$$

Lorsqu'on traite l'acide chloracétique par un amalgame formé de 1 partie de potassium et de 150 parties de mercure, on le transforme en acide acétique ordinaire, et l'on produit une substitution de l'hydrogène à la place du chlore.

$$C^4Cl^3O^3.HO + 7K + 2HO = KO.C^4H^3O^3 + 3KCl + 3KO.$$

§ 1442. L'acide chloracétique forme un éther composé, l'*éther chloracétique* $C^4H^5O.C^4Cl^3O^3$, et un *éther chloracétique perchloré* $C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$. L'éther chloracétique se prépare en distillant l'acide chloracétique, ou un chloracétate, avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique ; on étend d'eau le produit distillé, et l'éther se sépare sous forme d'une huile. En l'exposant au soleil dans des flacons remplis de chlore sec, il se change en un produit huileux, l'*éther chloracétique perchloré*, qui bout à 245°.

Action du chlore sur les éthers composés.

§ 1443. Le chlore agit sur les éthers composés, et enlève de l'hydrogène, tantôt à l'éther simple C^4H^5O, tantôt à l'acide, tantôt enfin, à la fois, à l'éther simple et à l'acide ; dans tous les cas, l'hydrogène enlevé est remplacé par une quantité équivalente de chlore.

La première action du chlore sur l'éther acétique $C^4H^5O.C^4H^3O^3$ consiste à enlever 2 éq. d'hydrogène à l'éther simple C^4H^5O et à les remplacer par 2 éq. de chlore; on obtient ainsi un *éther acétique bichloré* qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3$; ce corps se décompose au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, et donne de l'acétate de potasse et du chlorure de potassium :

$$C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3 + 4KO = 2(KO.C^4H^3O^3) + 2KCl ;$$

si l'on épuise, au contraire, l'action du chlore, sous l'influence d'une radiation solaire intense, on obtient l'éther chloracétique perchloré $C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$.

Si l'on fait passer du chlore, sous l'influence des rayons solaires,

dans de l'éther oxalique $C^4H^5O.C^2O^3$ jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, l'éther se change en une masse cristalline, qu'il suffit de presser à plusieurs reprises dans du papier joseph pour l'obtenir pure. C'est *l'éther oxalique perchloré* $C^4Cl^5O.C^2O^3$, qui fond à 144° et se décompose à une température plus élevée.

L'éther carbonique $C^4H^5O.CO^2$, soumis à l'action du chlore, à la lumière diffuse, donne l'éther chloré $C^4H^3Cl^2O.CO^2$; si l'on continue à faire agir le chlore, sous l'influence des rayons solaires directs, on obtient l'éther carbonique perchloré $C^4Cl^5O.CO^2$.

---

§ 1444. En comparant entre eux les composés nombreux dérivés de l'alcool, on reconnaît que la plupart se forment à l'aide de la molécule d'éther C^4H^5O ou de celle d'alcool $C^4H^5O.HO$, dans lesquelles de l'hydrogène ou de l'oxygène sont remplacés par des quantités équivalentes d'autres éléments : l'oxygène, le soufre, le chlore, etc. Lorsque l'hydrogène est remplacé par des quantités équivalentes de chlore, l'équivalent du corps dérivé est, *en général,* représenté par le même nombre de volumes de vapeur que le corps dont il dérive : exemples, les produits chlorés dérivés de l'éther chlorhydrique. Il en est de même lorsque l'oxygène est remplacé par du soufre; exemple, l'éther C^4H^5O, et l'éther sulfhydrique C^4H^5S. Dans ces divers cas, l'équivalent de l'élément substitué a le même volume gazeux que celui de l'élément qu'il remplace. Mais, lorsque l'oxygène, dont l'équivalent est 1 volume, est remplacé par du chlore qui a pour équivalent 2 volumes, l'équivalent en volume du corps dérivé est, *souvent*, différent de celui du corps primitif; ainsi, l'équivalent de l'éther C^4H^5O est 2 volumes, tandis que celui de l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl est 4 volumes. On rencontre, cependant, un grand nombre d'exceptions à ces règles : ainsi, l'aldéhyde dérive de l'éther par le remplacement de 1 éq. d'hydrogène (2 vol.) par 1 éq. d'oxygène (1 vol.), et cependant l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ est représenté par 4 vol. de vapeur; en remplaçant 3 éq. d'hydrogène (6 vol.) par 3 éq. de chlore (6 vol.) dans la molécule d'aldéhyde, on obtient l'aldéhyde trichloré ou chloral, dont l'équivalent $C^4HCl^3O^2$ est représenté par 4 vol., comme celui de l'aldéhyde.

Lorsque le chlore remplace l'hydrogène, les propriétés chimiques du composé, sous le rapport de ses réactions acides, basiques ou neutres, ne paraissent pas changées, en général ; l'exemple le plus frappant est donné par l'acide chloracétique qui est un acide aussi énergique que l'acide acétique, et possède exactement la même

capacité de saturation. Les éthers composés, chlorés, en présentent de nouveaux exemples, et nous aurons par la suite l'occasion d'en citer encore d'autres qui ne sont pas moins frappants. Mais, lorsque l'hydrogène est remplacé par de l'oxygène, les propriétés basiques, neutres ou acides du corps changent notablement. Ainsi l'éther C^4H^5O, qui a une affinité manifeste pour les acides, perd cette propriété lorsqu'il se change en aldéhyde $C^4H^4O^2$, et il devient un acide énergique quand il se transforme en acide acétique $C^4H^3O^3.HO$.

Afin de faire saisir plus facilement les relations de composition que présentent les corps appartenant à la série alcoolique ou vinique, nous les avons réunis tous dans le tableau suivant :

TABLEAU DES COMPOSÉS DÉRIVÉS DE L'ÉTHER C^4H^5O OU DE L'ALCOOL $C^4H^5O.HO$ PAR VOIE DE SUBSTITUTION.

Hydrogène carboné inconnu.... C^4H^6

pouvant être regardé comme le point de départ de toute la série.

Éthers simples.

Éther	C^4H^5O	2 vol. de vapeur.
Éther sulfhydrique	C^4H^5S	2 »
Éther sélenhydrique	C^4H^5Se	2 »
Éther tellurhydrique	C^4H^5Te	2 »
Éther chlorhydrique	C^4H^5Cl	4 »
Éther brômhydrique	C^4H^5Br	4 »
Éther iodhydrique	C^4H^5Io	4 »
Éther cyanhydrique	C^4H^5Cy	4 »

Éthers composés.

Alcools.

Alcool ordinaire	$C^4H^5O.HO$	4 vol.
Alcool potassique	$C^4H^5O.KO$	
Alcool sulfhydrique	$C^4H^5S.HS$	5 »
Alcool sulfopotassique	$C^4H^5S.KS$	
Alcool sulfoplombique	$C^4H^5S.PbS$	
Alcool sulfomercurique	$C^4H^5S.Hg^2S$	
Alcool sulfocyanique	$C^4H^5S.C^2AzS$	4 »

Éthers composés proprement dits.

Formule générale ($\bar{A}$ représentant l'acide).	$C^4H^5O.\bar{A}$	2 ou 4 vol.
Éther borique	$C^4H^5O\ 2BoO^3$	
1er éther silicique	$3C^4H^5O.SiO^3$	
2e éther silicique	$3C^4H^5O.2SiO^3$.	

Acides viniques.

Formule générale des acides viniques formés par des acides monobasiques $\overline{A}$...........	$(C^4H^5O+HO).2\overline{A}$
Formule des acides viniques produits par les acides tribasiques, tels que $PhO^5.3HO$......	$(C^4H^5O+2HO).PhO^5$.

Produits successifs dérivés de l'éther, C^4H^5O.

1° *Par voie d'oxydation.*

Éther...........................	C^4H^5O	2 vol.
Acétal.......	$(2C^4H^5O.C^4H^4O^2)$	
Aldéhyde..... ..,.	$C^4H^4O^2$	4 »
Acide acétique anhydre...........	$C^4H^3O^3$	inconnu
reste combiné avec l'eau formée et donne		
Acide acétique hydraté..................	$C^4H^3O^3.HO$	4 vol.
mais correspondant à l'alcool..................	$C^4H^5O.HO$.	

2° *Par l'action du chlore.*

Éther.............	C^4H^5O
Éther monochloré.............	C^4H^4ClO
Éther bichloré........................	$C^4H^3Cl^2O$
....	
Éther perchloré............	C^4Cl^5O.

3° *Par l'action successive du chlore et du soufre.*

Éther monochloré et monosulfé.........	C^4H^3ClSO
Éther bisulfé..........................	$C^4H^3S^2O$.

Produits dérivés de l'éther sulfhydrique, C^4H^5S.

Par l'action du chlore.

Éther sulfhydrique....................	C^4H^5S
....	
Éther sulfhydrique quadrichloré.........	C^4HCl^4S

Produits dérivés de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl.

Par l'action du chlore.

Éther chlorhydrique....................	C^4H^5Cl	4 vol.
Éther chlorhydrique monochloré........	$C^4H^4Cl^2$	4 »
Éther chlorhydrique bichloré......	$C^4H^3Cl^3$	4 «
Éther chlorhydrique trichloré...........	$C^4H^2Cl^4$	4 »
Éther chlorhydrique quadrichloré..... ..	$C^4H\ Cl^5$	4 «
Éther chlorhydrique perchloré....	$C^4\ Cl^6$	4 »

Produits dérivés de l'aldéhyde, $C^4H^4O^2$.

1° *Par l'action de l'oxygène.*

Aldéhyde..	$C^4H^4O^2$	
Acide acétique..................................	$C^4H^3O^3$	

qui reste combiné ae c l'eau formée.

2° *Par l'action du chlore.*

Aldéhyde..	$C^4H^4O^2$	2 vol.
....		
Aldéhyde trichloré ou chloral......	$C^4HCl^3O^2$	4 »
Aldéhyde perchloré	$C^4Cl^4O^2$.	

Produits dérivés de l'alcool, $C^4H^5O.HO$.

3° *Par l'action de l'oxygène.*

Alcool	C^4H^5OHO	4 vol.
Aldéhyde..	$C^4H^4O^2$	2 »

abandonne l'équivalent d'eau et appartient à la série de l'éther.

Acide acétique hydraté................ .	$C^4H^3O^3.HO$	4 »

2° *Par l'action du chlore.*

Alcool..	$C^4H^5O.HO$	4 vol.
Aldéhyde (1re période, d'oxydation)......	$C^4H^4O^2$	2 »
Chloral (2e période, de chloruration)....	$C^4HCl^3O^2$	2 »

L'éther aqueux C^4H^5O+HO donne les mêmes produits.

Produits dérivés de l'alcool aqueux, $C^4H^5O.HO+HO$.

Par l'action du chlore.

Par action oxydante. Acide acétique..... $C^4H^3O^3.HO$.

L'éther aqueux C^4H^5O+2HO donne le même produit.

Produits dérivés de l'acide acétique, $C^4H^3O^3.HO$.

Par l'action du chlore.

Acide acétique....	$C^4H^3O^3.HO$	4 vol.
....		
Acide chloracétique..........................	$C^4Cl^3O^3.HO$	4 »

Produits dérivés des éthers composés.

Par l'action du chlore.

Sur l'éther carbonique	$C^4H^5O.CO^2$
Éther carbonique bichloré..	$C^4H^3Cl^2O.CO^2$
Éther carbonique perchloré.........	$C^4Cl^5O.CO^2$
Sur l'éther oxalique................ ...	$C^4H^5O.C^2O^3$
Éther oxalique perchloré...........	$C^4Cl^5O.C^2O^3$
Sur l'éther acétique...................	$C^4H^5O.C^4H^3O^3$
Éther acétique bichloré	$C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3$
Éther chloracétique	$C^4H^5O.C^4Cl^3O^3$
Éther chloracétique perchloré.......	$C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$.

§ 1445. Quelques chimistes considèrent l'éther comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, et lui donnent la formule $C^4H^4.HO$; l'alcool devient alors un bihydrate d'hydrogène bicarboné, et tous les produits de la série vinique sont considérés comme dérivés d'un même radical, l'hydrogène bicarboné C^4H^4. Dans cette manière de voir, l'éther chlorhydrique est un chlorhydrate d'hydrogène bicarboné $C^4H^4.HCl$, et devrait être le premier terme de la série de la liqueur des Hollandais $C^4H^3Cl.HCl$ (§ 1382). Le chlore, en agissant sur l'éther chlorhydrique devrait donc donner des produits identiques à ceux qui composent cette série. Or, nous avons vu que les produits dérivés de l'éther chlorhydrique présentent, en effet, la même composition que ceux qui sont dérivés de la liqueur des Hollandais, mais qu'ils en diffèrent essentiellement par leurs propriétés. Il est donc évident qu'on ne peut pas regarder l'éther comme un hydrate de gaz oléfiant.

D'autres chimistes regardent l'éther C^4H^5O, comme l'oxyde d'un hydrogène carboné C^4H^5, auquel ils ont donné le nom d'*éthyle*, et qu'ils considèrent alors comme le radical des éthers. On a obtenu, en effet, un hydrogène carboné qui présente cette formule; mais pour pouvoir le considérer comme le radical des éthers simples, il faudrait que l'on réussît à préparer ces derniers par simple combinaison de l'éthyle avec l'oxygène, le chlore, le soufre, etc., etc. Or, par l'action du chlore sur l'éthyle, on n'a obtenu jusqu'ici que des produits de substitution, analogues à ceux que le chlore fait naître avec le gaz oléfiant.

Éthyle et composés dérivés.

§ 1446. Le zinc décompose l'éther iodhydrique à une température de 150 à 160°, et donne naissance à plusieurs produits remarquables, parmi lesquels se trouve l'hydrogène carboné C^4H^5, que plusieurs chimistes regardent comme le radical des éthers, et auquel ils ont donné le nom d'*éthyle*. Pour opérer cette réaction on place du zinc et de l'éther iodhydrique dans un tube de verre, que l'on scelle ensuite hermétiquement à la lampe; on maintient ce tube pendant plusieurs heures à la température de 160° dans un bain d'huile. Si on le débouche ensuite, il s'en dégage de l'éthyle C^4H^5, et quelques autres carbures d'hydrogène provenant de la décomposition d'une portion d'éthyle. Il reste dans le tube une matière blanche, sur laquelle nous reviendrons. L'éthyle se liquéfie à —23°, et se sépare facilement des autres carbures d'hydrogène, qui restent gazeux à cette température. A cet effet, on n'ouvre

le tube scellé qu'après l'avoir refroidi dans un mélange réfrigérant, et on le met en communication avec un récipient bien refroidi, dans lequel l'éthyle se condense. Si on laisse ensuite la température s'élever, l'éthyle prend l'état aériforme et donne un gaz incolore, d'une odeur éthérée faible, dont la densité est 2,004. Son équivalent C^4H^5 correspond à 2 vol. de gaz. Il brûle à l'air avec une flamme blanche éclatante. Insoluble dans l'eau, il se dissout abondamment dans l'alcool. L'acide sulfurique fumant, l'acide azotique au maximum de concentration sont sans action sur lui. Le chlore ne l'attaque pas dans l'obscurité; mais, à la lumière diffuse, il le transforme en un liquide incolore.

La matière blanche qui reste dans le tube où s'est produit la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique, se compose d'iodure de zinc et d'une substance volatile fort curieuse, que l'on peut isoler en chauffant le mélange dans un courant de gaz hydrogène; on recueille ainsi un liquide incolore, d'une odeur nauséabonde et pénétrante qui s'oxyde rapidement à l'air. Cette substance renferme une proportion considérable de zinc; sa formule est C^4H^5Zn. On lui a donné le nom de *zinc-éthyle*, et on peut la considérer comme dérivée de l'éther iodhydrique C^4H^5Io par le remplacement de l'iode par une quantité équivalente de zinc. L'eau décompose le zinc-éthyle et donne de l'oxyde de zinc et un hydrogène carboné C^4H^6, que nous étudierons plus loin sous le nom de *méthyle*.

§ 1447. Si l'on fait agir dans les mêmes circonstances l'éther iodhydrique sur un alliage d'antimoine et de potassium obtenu par la calcination d'un mélange intime de 5 parties de tartre brut et de 4 parties d'antimoine, on obtient un antimoniure d'éthyle, le *stibéthyle*. C'est un liquide incolore, bouillant à 158°,5. Sa densité est 1,324 à 16°, et sa formule $C^{12}H^{15}Sb = 3(C^4H^5)Sb$ correspond à 4 volumes de vapeur. Le stibéthyle a des affinités très-énergiques, et il se comporte comme un véritable radical. A la température ordinaire il se combine avec l'oxygène, le chlore, le soufre, etc., etc. Lorsqu'on laisse tomber du stibéthyle, goutte à goutte, dans un flacon rempli d'oxygène ou d'air, il s'enflamme; mais si l'on fait arriver l'air très-lentement sur le stibéthyle, celui-ci se transforme en une matière sirupeuse blanche qui est l'oxyde de stibéthyle $C^{12}H^{15}SbO^2$. Cette nouvelle substance se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; elle ne peut être volatilisée sans altération. Le potassium lui enlève son oxygène à une douce chaleur, et en isole le stibéthyle. L'oxyde de stibéthyle se combine avec les acides sulfurique et azotique, et il donne de véritables sels. Les acides chorhydrique, brômhydrique et iodhydrique le décomposent, et il se forme des chlorure, brômure

et iodure de stibéthyle $C^{12}H^{15}SbCl^2$, $C^{12}H^{15}SbBr^2$, $C^{12}H^{15}SbIo^2$. Le chlorure de stibéthyle est une huile pesante incolore, répandant une forte odeur de térébenthine et qui se solidifie à —13°. Le brômure est liquide à la température ordinaire, mais il se solidifie à —10°. L'iodure est solide à la température ordinaire; il cristallise en longues aiguilles incolores et transparentes; il fond à 70°. Une dissolution aqueuse de stibéthyle, saturée d'acide sulfhydrique abandonne, par évaporation, des cristaux de sulfure de stibéthyle $C^{12}H^{15}SbS^2$. La dissolution de sulfure de stibéthyle précipite à l'état de sulfures un grand nombre de métaux de leurs dissolutions, et elle permet ainsi de préparer facilement les divers sels d'oxyde de stibéthyle.

En faisant réagir l'éther iodhydrique sur l'alliage de potassium et de bismuth, on obtient le *bismuthéthyle* $C^{12}H^{15}Bi$ qui donne une série de combinaisons semblables à celles du stibéthyle.

FERMENTATIONS LACTIQUE ET BUTYRIQUE.

§ 1448. Les sucres et leurs congénères sont susceptibles d'éprouver, sous l'influence des ferments et dans certaines conditions, des décompositions très-différentes de celles qui ont lieu dans la fermentation alcoolique; ils donnent alors naissance à des acides particuliers, les acides *lactique* et *butyrique*, et à d'autres substances dont la nature est encore peu connue. Les circonstances qui accompagnent ou qui déterminent les *fermentations lactique* et *butyrique* sont encore moins bien connues que celles de la fermentation alcoolique.

Les diverses espèces de sucre, la dextrine, le sucre de lait, donnent beaucoup d'acide lactique lorsqu'on les mêle avec une dissolution de diastase qui a été exposée à l'air pendant quelque temps. On laisse à l'air, pendant deux ou trois jours, de l'orge germée et bien imbibée d'eau, puis on la broie, et, après l'avoir délayée dans l'eau, on la soumet, pendant plusieurs jours, à une température de 25 ou 30°. L'amidon de l'orge se change d'abord en glucose par la diastase, la fermentation lactique se développe ensuite sous l'influence de l'air, et la liqueur devient très-acide; on la sature avec de la chaux, on l'évapore à consistance sirupeuse, et l'on reprend par l'alcool bouillant, qui dissout le lactate de chaux.

La formation de l'acide lactique est encore plus facile au moyen du lait, qui renferme, à la fois, la substance fermentante, le *sucre de lait*, et une matière albuminoïde, le *caséum*, laquelle sert de ferment ou qui l'engendre. Lorsqu'on laisse le lait s'aigrir au contact de l'air, se *cailler*, il se forme un coagulum qui est une combinaison de l'acide lactique avec le caséum. Si l'on ajoute du bicarbo-

nate de soude pour neutraliser l'acide, on forme du lactate de soude, et le caséum, mis en liberté, agit de nouveau comme ferment sur le sucre de lait, et en tranforme une nouvelle quantité en acide lactique. Il se produit donc un nouveau caillot de lactate de caséum ; on le décompose comme le premier par le bicarbonate de soude. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité caséeux de lactate de caséum, c'est-à-dire jusqu'à ce que le sucre de lait soit complétement décomposé. Si l'on voulait continuer l'action, il suffirait d'ajouter une nouvelle quantité de sucre de lait. A la fin de l'opération, on verse, dans la liqueur, de l'acide acétique, on la fait bouillir, le caséum se précipite complétement sous forme d'acétate de caséum; on évapore à sec la liqueur filtrée et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui dissout le lactate de soude. On peut, à la place du sucre de lait, ajouter de la glucose, ou même du sucre de canne, mais la fermentation lactique de cette dernière espèce de sucre est très-lente ; il est probable qu'il faut, pour qu'elle ait lieu, que le sucre de canne soit préalablement transformé en sucre de fruit, et cette transformation se fait ici très-lentement parce qu'il est nécessaire, pour la fermentation lactique, que la liqueur ne renferme pas beaucoup d'acide.

Le caséum peut être remplacé par d'autres substances albuminoïdes; la présence des corps gras paraît faciliter la formation de l'acide lactique; quelques chimistes pensent même qu'elle est essentielle.

La formule de l'acide lactique est $C^6H^5O^5+HO$; 2 équivalents de cet acide renferment donc les éléments d'un équivalent de sucre de fruit $C^{12}H^{12}O^{12}$; d'où l'on peut admettre que, dans la fermentation lactique, les molécules du sucre changent seulement de groupement, sans que de nouveaux éléments interviennent dans la réaction.

§ 1449. Lorsqu'on abandonne plus longtemps à elles-mêmes les liqueurs qui ont subi la fermentation lactique, une fermentation d'une autre nature se développe, et il se forme un nouvel acide, l'*acide butyrique*.

On introduit, dans un grand flacon :

1° Une dissolution de glucose, marquant 8 à 10° à l'aréomètre de Baumé;

2° Une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé ;

3° Une quantité de caséum représentant, à l'état sec, 8 ou 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans la dissolution. On emploie pour cet usage, soit du fromage blanc, soit du fromage de Brie ; on peut aussi remplacer le caséum par du gluten fraîchement préparé.

Le sucre se transforme d'abord en une matière visqueuse qui a

été peu étudiée jusqu'ici, puis en acide lactique, dont on peut retirer de grandes quantités en arrêtant l'opération au moment convenable, mais si on la prolonge longtemps, l'acide lactique finit par se transformer entièrement en acide butyrique, et il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique. La fermentation butyrique n'est ordinairement achevée qu'au bout de deux ou trois mois, la liqueur renferme alors un mélange de butyrate, de lactate, et d'acétate de chaux.

La formule de l'acide butyrique est $C^8H^7O^3.HO$; or, on a

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^7O^3.HO + 4H + 4CO^2$$

équation qui rend compte du dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique qui a lieu pendant la fermentation butyrique.

Pour préparer de grandes quantités d'acides lactique et butyrique, on dissout 3 kil. de sucre dans 13 kil. d'eau bouillante, additionnée de 15 gr. d'acide tartrique, puis on ajoute du fromage putréfié, délayé dans du lait caillé, et 1500 gr. de craie en poudre. On expose le tout à une température de 30 à 35° ; la masse, agitée de temps en temps, se solidifie presque complétement au bout de huit à dix jours. On la fait bouillir alors pendant une demi-heure avec 10 litres d'eau additionnée de 15 gr. de chaux vive ; on filtre la liqueur, et, après l'avoir évaporée à consistance sirupeuse, on l'abandonne à la cristallisation. Les cristaux de lactate de chaux sont redissous dans 2 ½ fois leur poids d'eau bouillante ; on y ajoute 100 gr. d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, pour précipiter la chaux à l'état de sulfate, et isoler l'acide lactique. La liqueur acide, filtrée, est bouillie avec du carbonate de zinc, qui forme du sulfate et du lactate de zinc ; une portion de ce dernier sel se sépare en croûtes cristallines pendant le refroidissement de la liqueur ; on en retire une nouvelle portion en concentrant de nouveau. Le lactate de zinc, purifié par une seconde cristallisation, est soumis à l'action du gaz sulfhydrique, et donne de l'acide lactique pur.

La masse compacte qui a donné l'acide lactique, étant abandonnée de nouveau à elle-même, à une température de 35°, se liquéfie en dégageant du gaz ; au bout de 5 ou 6 semaines, la nouvelle fermentation est terminée. On étend alors la liqueur de son poids d'eau, et l'on y ajoute une dissolution de 4 kilogr. de carbonate de soude, qui précipite la chaux à l'état de carbonate, et forme du butyrate de soude. La liqueur, filtrée, est évaporée jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un volume de 4 ou 5 litres, puis on y ajoute 3 kil. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La liqueur se sépare alors en deux couches ; la couche supérieure est formée de l'acide

butyrique ; on l'enlève et on le met en contact avec du chlorure de calcium, puis on le distille. Une seule opération peut donner jusqu'à 1 kil. d'acide butyrique pur.

Acide lactique, $C^6H^5O^5.HO$.

§ 1450. L'acide lactique, amené à son plus grand état de concentration, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, est un liquide incolore, d'une densité de 1,22 ; il se dissout en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition est représentée par la formule $C^6H^5O^5.HO$, l'équivalent d'eau pouvant être remplacé par 1 éq. de base ; soumis à l'action de la chaleur il abandonne son équivalent d'eau vers 130°, et se change en acide lactique anhydre, $C^6H^5O^5$, qui est solide, fusible, très-peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant facilement dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'eau ou de l'air humide, il repasse lentement à l'état d'acide lactique hydraté. L'acide lactique anhydre se combine avec le gaz ammoniac, et donne un produit qui a pour formule $AzH^3.C^4H^5O^5$.

Si on le chauffe jusqu'à 250°, l'acide lactique subit une décomposition plus avancée ; il se forme, avec plusieurs autres produits, une substance cristalline, blanche, qui a pour formule $C^6H^4O^4$. Cette substance fond à 107° et se sublime sans altération vers 250° ; elle se combine avec le gaz ammoniac et forme un composé $AzH^3.C^6H^4O^4$ nommé *lactamide*, qui se dissout, sans s'altérer, dans l'eau et dans l'alcool. La substance, $C^6H^4O^4$, à laquelle on a donné improprement le nom d'*acide lactique anhydre*, se combine facilement avec l'eau et régénère de l'acide lactique hydraté.

Les lactates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont déliquescents et cristallisent difficilement.

Le lactate de chaux cristallise en petites aiguilles blanches rayonnées ; sa formule est $CaO.C^6H^5O^5+5HO$; il perd ses 5 éq. d'eau dans le vide, ou à la température de 100°.

Le lactate de zinc $ZnO.C^6H^5O^5+3HO$ se dissout dans 58 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau bouillante ; il supporte sans se décomposer une température de 210°.

Le lactate de protoxyde de fer $FeO.C^6H^5O^5+3HO$ se prépare en mêlant des dissolutions de lactate d'ammoniaque et de protochlorure de fer, et précipitant par l'alcool ; on le prépare encore en décomposant le lactate de baryte par le sulfate de protoxyde de fer. Après avoir séparé le sulfate de baryte, on verse, dans la liqueur, de l'alcool qui précipite le lactate de fer sous forme de petites aiguilles jaunes. Ce sel est employé en médecine.

Les lactates de cuivre et d'argent s'obtiennent en faisant bouillir les carbonates de ces métaux avec une dissolution d'acide lactique; ils ont pour formules $CuO.C^6H^5O^5+2HO$ et $AgO.C^6H^5O^5+2HO$.

On obtient l'*éther lactique* $C^4H^5O.C^6H^5O^5$ en distillant 2 parties de lactate de chaux sec et pulvérisé avec un mélange de 2 parties d'alcool anhydre et de 2 parties d'acide sulfurique concentré; on arrête la distillation au moment où la matière commence à brunir. On rectifie le produit sur du chlorure de calcium, et l'on obtient un liquide incolore, d'une odeur particulière, d'une densité de 0,866, et bouillant à 77°. L'éther lactique se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se décompose au contact des alcalis, et donne de l'alcool et de l'acide lactique.

Acide butyrique, $C^8H^7O^3.HO$.

§ 1451. L'acide butyrique est un liquide incolore, d'une odeur extrêmement désagréable; c'est à la présence d'une petite quantité de cet acide qu'est due l'odeur du beurre rance. Cet acide se solidifie à la température de l'acide carbonique solide, et bout à 164°. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Sa densité est de 0,963; celle de sa vapeur est 3,09, et son équivalent $C^8H^7O^3.HO$ correspond à 4 volumes de vapeur. L'acide butyrique est inflammable; le chlore l'attaque et donne deux acides butyriques chlorés qui ont pour formules

$$C^8H^5Cl^2O^3.HO \quad \text{et} \quad C^8H^4Cl^3O^3.HO.$$

Les butyrates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont très-solubles dans l'eau, et cristallisent difficilement.

Le butyrate de chaux est beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid; une dissolution de ce sel, saturée à une basse température se prend en masse quand on la chauffe.

Le butyrate de baryte qui se dépose d'une dissolution chaude a pour formule $BaO.C^8H^7O^3+2HO$; les cristaux qui se développent dans une liqueur froide ont pour formule $BaO.C^8H^7O^3+4HO$; ce dernier sel fond dans son eau de cristallisation.

Le butyrate de plomb se précipite sous la forme d'un liquide insoluble qui se fige au bout de quelque temps.

L'acide butyrique donne un éther composé, très-facile à préparer; il suffit de mélanger 100 gr. d'acide butyrique, 100 gr. d'alcool, et 50 gr. d'acide sulfurique, et d'agiter pendant quelques instants, pour qu'il se forme, à la surface du mélange, une couche d'*éther butyrique*. On lave cet éther avec de l'eau, et on le purifie

par le chlorure de calcium. L'éther butyrique, très-peu soluble dans l'eau, est très-soluble dans l'alcool; il bout à 110°, sa formule est $C^4H^5O.C^8H^7O^3$.

L'ammoniaque réagit sur l'éther butyrique, et donne la *butyramide* $AzH^2.C^8H^7O^2$, et de l'alcool

$$C^4H^5O.C^8H^7O^3 + AzH^3 = AzH^2.C^8H^7O^2 + C^4H^5O.HO;$$

l'éther butyrique disparaît successivement, et la dissolution aqueuse, évaporée, donne des cristaux nacrés de butyramide. Cette substance fond à 115° et se sublime à une température plus élevée, sans décomposition.

L'oxychlorure de phosphore $PhClO^3$ produit sur les butyrates alcalins des réactions semblables à celles qu'il manifeste sur les acétates (§ 1415 *bis*); il donne naissance à un *chlorure butyrique* $C^8H^7ClO^2$ et à de l'*acide butyrique anhydre* $C^8H^7O^3$. Pour préparer le chlorure butyrique on place dans une cornue tubulée 1 partie d'oxychlorure de phosphore, et l'on y fait tomber peu à peu 2 parties de benzoate de soude desséché et réduit en poudre fine; la réaction est très-vive, même à froid. Si l'on faisait l'opération dans un ordre inverse, en faisant tomber l'oxychlorure liquide sur le sel, il se formerait principalement de l'acide butyrique anhydre. On chauffe la cornue pour distiller le produit, et l'on rectifie celui-ci sur une très-petite quantité de butyrate pour détruire les dernières traces d'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure butyrique est un liquide incolore, très-mobile, plus pesant que l'eau et fumant légèrement à l'air. Il bout vers 95° et se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide butyrique monohydraté et de l'acide chlorhydrique.

Si l'on distille plusieurs fois le chlorure butyrique sur du butyrate de soude, ou si l'on fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur un grand excès de sel, il se forme principalement de l'acide butyrique anhydre $C^8H^7O^3$; on a alors

$$C^8H^7ClO^2 + NaO.C^8H^7O^3 = NaCl + 2C^8H^7O^3$$

L'acide butyrique anhydre est un liquide incolore, plus léger que l'eau, car sa densité est 0,978 à 12°,5. Son odeur est très-vive, mais moins désagréable que celle de l'acide butyrique monohydraté. Il bout à 190°. L'eau le transforme promptement en acide butyrique hydraté.

Le butyrate de chaux donne, par la chaleur, un liquide odorant, inflammable, bouillant vers 140°, et que l'on a nommé *butyrone;*

sa formule est C^7H^7O; la réaction qui lui donne naissance est la suivante :

$$CaO.C^8H^7O^3 = CaO.CO^2 + C^7H^7O.$$

Lorsqu'on opère sur des quantités considérables de butyrate de chaux, il se forme, en même temps que la butyrone, un liquide plus volatil, bouillant à 95°, dont la formule est $C^8H^8O^2$, et auquel on a donné le nom de *butyral*. Le butyral $C^8H^8O^2$ est à l'acide butyrique $C^8H^7O^3.HO$, ce que l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ est à l'acide acétique $C^4H^3O^3.HO$. Les propriétés chimiques du butyral viennent confirmer ce rapprochement; en effet, le butyral s'oxyde à l'air, surtout sous l'influence de la mousse de platine, et se change en acide butyrique. Il réduit l'oxyde d'argent comme l'aldéhyde, et l'argent métallique forme miroir à la surface du vase.

ESPRIT DE BOIS OU ALCOOL MÉTHYLIQUE, ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

§ 1452. Lorsqu'on soumet le bois à une distillation, on obtient, outre les produits gazeux, un liquide aqueux, acide, qui renferme un grand nombre de substances diverses; celle qui lui donne son acidité est l'acide acétique, et nous avons vu (§ 1414) comment on parvient à l'extraire; il s'y trouve, en outre, un liquide volatil, inflammable, auquel on a donné le nom d'*esprit de bois*. La proportion de ce liquide varie suivant la nature du bois et la température à laquelle la calcination a lieu; elle s'élève ordinairement à $\frac{1}{100}$ du liquide total. Il est mêlé d'acétone, d'aldéhyde, d'éther méthylacétique, et de deux substances volatiles auxquelles on a donné les noms de *mésite* et de *xylite*; enfin, on y rencontre des matières goudronneuses. On sature cette liqueur par de la chaux éteinte, qui s'empare des acides et d'une partie des matières goudronneuses; on décante le liquide clarifié, et on le distille jusqu'à ce que le premier dixième se soit rendu dans le récipient. Ce premier produit renferme la presque totalité de l'esprit de bois; on le distille de nouveau avec une petite quantité de chaux pour décomposer l'éther méthylacétique et le transformer en esprit de bois. On ne recueille que les premières quantités distillées, puis en continuant ces distillations fractionnées, on obtient finalement de l'esprit de bois très-concentré, qu'il suffit de distiller sur de la chaux pour obtenir de l'esprit de bois anhydre. Cet esprit de bois

est suffisamment pur pour les besoins du commerce; mais, afin d'en séparer le principe pur, l'*alcool méthylique*, on le traite par le double de son poids de chlorure de calcium fondu et pulvérisé; l'alcool méthylique forme, avec ce corps, une combinaison cristalline qui résiste à une température de 100°, sans se décomposer. On la chauffe au bain-marie, la plus grande partie des produits étrangers distille, et la combinaison de l'alcool méthylique avec le chlorure de calcium reste seule. En la traitant alors par l'eau, on la détruit; l'alcool méthylique devient libre et se sépare par la distillation. Le produit, distillé de nouveau sur de la chaux vive, donne l'alcool méthylique pur et anhydre.

§ 1453. L'alcool méthylique est un liquide incolore, d'une odeur particulière qui rappelle celle de l'éther acétique; sa densité est 0,798; il bout à 66°,5. Son ébullition, dans un vase de verre, a lieu avec des soubresauts très-forts qui rendent sa distillation très-difficile; on les évite en plaçant au fond du vase une couche de mercure. Il brûle à l'air avec une flamme semblable à celle de l'alcool. Il forme une série de composés, tellement semblables à ceux de l'alcool ordinaire, qu'il est impossible de séparer l'étude de ces deux corps, bien que leurs origines soient très-différentes; c'est à cause de cette analogie qu'on a donné à l'esprit de bois le nom d'alcool méthylique (de μέθυ, vin, et ὕλη, bois). Sa formule est $C^2H^4O^2$; sa densité de vapeur=1,041; son équivalent est donc représenté par 4 vol. de vapeur comme celui de l'alcool.

L'alcool méthylique dissout facilement la potasse et la soude; il forme, avec la baryte anhydre, une combinaison cristallisable $BaO.C^2H^4O^2$. Sa combinaison cristalline avec le chlorure de calcium a pour formule $2(C^2H^4O^2).CaCl$. Il se comporte comme dissolvant, à peu près comme l'alcool; tous les corps solubles dans ce dernier liquide le sont également dans l'alcool méthylique.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique.

§ 1454. Lorsqu'on mélange 2 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'alcool méthylique, il y a une grande élévation de température; si l'on sature la liqueur acide par du carbonate de baryte, il se sépare du sulfate de baryte, et il reste en dissolution un sel, le *sulfométhylate de baryte* $BaO.(C^2H^3O.2SO^3)$, que l'on peut obtenir en cristaux, en évaporant la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, puis l'abandonnant dans le vide sec. A l'aide du sulfométhylate de baryte on prépare facilement, par double décomposition, tous les autres sulfométhylates. En décomposant, avec

précaution, une dissolution de sulfométhylate de baryte par de l'acide sulfurique étendu, on peut obtenir l'acide sulfométhylique isolé ; sa dissolution, exposée longtemps dans le vide sec, donne de petits cristaux aiguillés d'acide sulfométhylique hydraté. Les sulfométhylates sont tous très-solubles dans l'eau ; soumis à l'action de la chaleur, ils se décomposent, en sulfate métallique qui reste, et en un éther composé, l'*éther méthylsulfurique* $C^2H^3O.SO^3$, dont nous parlerons bientôt.

§ 1455. Si l'on mêle 1 partie d'alcool méthylique avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, et que l'on soumette le mélange à la distillation, il se dégage un gaz inflammable dont la composition correspond à la formule C^2H^3O ; c'est l'*éther méthylique*, qui est à l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ ce que l'éther ordinaire C^4H^5O est à l'alcool $C^4H^6O^2$. Le gaz que l'on obtient ainsi est, cependant, toujours mêlé de petites quantités d'acides sulfureux et carbonique; mais on les sépare en laissant le gaz séjourner pendant quelque temps au contact de la potasse caustique.

L'éther méthylique est un gaz incolore, d'une odeur éthérée particulière; il ne se liquéfie qu'à une température de —30 à —40°; sa densité est 1,61, et sa formule C^2H^3O correspond à 2 volumes de vapeur. L'eau en dissout environ 37 fois son volume; l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique en dissolvent encore une plus grande quantité. De même que nous avons été conduits par les réactions chimiques à écrire la formule de l'alcool $C^4H^5O.HO$; de même, nous serons amenés à écrire celle de l'alcool méthylique $C^2H^3O.HO$.

§ 1456. Si l'on distille 1 partie d'alcool méthylique avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré, on n'obtient plus que très-peu d'éther méthylique, mais il passe à la distillation un liquide oléagineux qui, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, puis distillé sur de la baryte caustique, présente une composition correspondant à la formule $C^2H^3O.SO^3$; c'est l'*éther méthylsulfurique*, c'est-à-dire un éther composé, formé par la combinaison de l'éther méthylique avec l'acide sulfurique.

On obtient également ce produit par la combinaison directe de l'éther méthylique C^2H^3O avec l'acide sulfurique anhydre; cette combinaison est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur.

L'éther méthylsulfurique est un liquide incolore, dont la densité est 1,324 et qui bout à 188°. La densité de sa vapeur est 4,37 ; son équivalent est donc représenté par 2 volumes de vapeur. L'éther méthylsulfurique se décompose lentement au contact de l'eau froide, mais très-rapidement par l'eau bouillante; les produits de

la décomposition sont de l'alcool méthylique $C^2H^3O.HO$ et de l'acide sulfométhylique $C^2H^3O.2SO^3$.

Le gaz ammoniac sec, et les dissolutions aqueuses d'ammoniaque décomposent l'éther méthylsulfurique ; il se forme une substance blanche, cristallisable, à laquelle on a donné le nom de *sulfométhylane*, mais que l'on a appelée également *éther méthylsulfamidique*, en le regardant comme un éther composé, formé par un acide particulier qui n'a pas été isolé, l'*acide méthylsulfamidique* ; la formule de ce corps peut en effet s'écrire

$$C^2H^3O.(AzH^2SO^2.SO^3).$$

§ 1457. Si l'on place de l'alcool méthylique anhydre et de l'acide sulfurique anhydre, séparément, dans deux tubes ouverts que l'on introduit dans un flacon bien sec et que l'on bouche ensuite, les vapeurs se combinent lentement, et il se forme un acide donnant, avec la baryte, un sel soluble qui présente la même formule que le sulfométhylate de baryte, mais qui en diffère par ses propriétés. C'est donc une isomérie de l'acide sulfométhylique.

§ 1458. En faisant agir l'acide sulfurique, dans les circonstances les plus variées, sur l'alcool méthylique, on n'a pas réussi à en déduire un hydrogène carboné C^2H^2 qui soit à l'éther méthylique C^2H^3O ce que le gaz oléfiant C^4H^4 est à l'éther C^4H^5O.

Éthers composés de l'éther méthylique et acides méthyliques.

§ 1459. Les éthers méthyliques composés se forment dans les mêmes circonstances que les éthers composés de l'alcool, et présentent les mêmes relations de composition. On connaît, de même que pour l'alcool, deux espèces de combinaisons de l'éther méthylique avec les acides : des combinaisons neutres, qui sont les *éthers méthyliques composés* proprement dits, et des combinaisons acides, qui renferment une proportion double d'acide, et que nous appellerons *acides méthyliques*. Certains acides forment les deux genres de composés, ainsi que nous venons d'en voir un exemple pour l'acide sulfurique ; d'autres ne donnent que la combinaison neutre ; d'autres enfin ne produisent que la combinaison acide.

Éther méthylazotique, $C^2H^3O.AzO^5$.

§ 1460. La préparation de ce corps ne présente pas les mêmes difficultés que celle de l'éther azotique de la série vinique ; on peut faire réagir directement l'acide azotique du commerce sur l'alcool

méthylique, sans avoir à craindre les réactions tumultueuses et complexes que cet acide exerce sur l'alcool vinique. La meilleure manière de préparer l'éther méthylazotique consiste à chauffer, dans une cornue, un mélange de 1 partie d'alcool méthylique, 1 partie d'azotate de potasse et 2 parties d'acide sulfurique concentré. On obtient un liquide éthéré, qu'il faut rectifier plusieurs fois sur de la litharge et sur du chlorure de calcium.

L'éther méthylazotique est un liquide incolore, dont la densité est 1,182, et qui bout à 68°; la densité de sa vapeur est 2,653; son équivalent, $C^2H^3O.AzO^5$, est donc représenté par 4 volumes. La vapeur d'éther méthylazotique détone, avec une extrême violence, à une température de très-peu supérieure à son point d'ébullition: il faut donc manier ce corps avec beaucoup de précaution.

Il est probable que l'on obtiendrait *l'éther méthylazoteux* $C^2H^3O.AzO^3$ en distillant un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool méthylique, avec de l'azotite de potasse.

Acide méthylcarbonique, $C^2H^3O.2CO^2.HO$.

§ 1461. Si l'on fait passer un courant de gaz acide carbonique à travers une dissolution de baryte dans de l'alcool méthylique anhydre, on obtient un précipité sous forme de paillettes nacrées, qui a pour formule $BaO.(C^2H^3O.2CO^2)$; c'est le ***carbométhylate de baryte***. Ce sel est insoluble dans l'alcool méthylique; il se dissout facilement dans l'eau, mais il s'y décompose promptement en carbonate de baryte, acide carbonique et alcool méthylique.

On n'a pas réussi jusqu'ici à préparer l'éther méthylcarbonique, $C^2H^3O.CO^2$.

Éther méthyloxalique, $C^2H^3O.C^2O^3$.

§ 1462. On prépare ce produit en distillant un mélange, à parties égales, d'acide oxalique cristallisé, d'acide sulfurique concentré, et d'alcool méthylique, on obtient une liqueur qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux blancs d'éther méthyloxalique. On exprime ces cristaux entre plusieurs doubles de papier joseph, et on les distille sur de la litharge.

L'éther méthyloxalique est un corps solide, fondant à 51°, et bouillant à 161°. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'alcool méthylique. L'eau le décompose, lentement à la température ordinaire, rapidement à la température de l'ébullition; il se forme de

l'acide oxalique libre et de l'alcool méthylique. Cet éther se décompose par le gaz ammoniac sec, et se change en une matière cristalline, que l'on obtient en beaux cristaux en la redissolvan dans l'alcool. On peut considérer ce corps comme un *éther méthyloxamique*, $C^2H^3O.(AzH^2C^2O^2.C^2O^3)$. Si l'on fait agir une grande quantité d'ammoniaque en dissolution, on obtient de l'alcool méthylique et de l'oxamide $AzH^2C^2O^2$.

Éther méthylacétique, $C^2H^3O.C^4H^3O^3$.

§ 1463. On obtient cet éther en distillant 2 parties d'alcool méthylique avec 1 partie d'acide acétique monohydraté et 1 partie d'acide sulfurique concentré. On verse le produit sur du chlorure de calcium anhydre et pulvérisé, et l'on agite à plusieurs reprises ; en laissant reposer la liqueur, il se forme deux couches ; la couche supérieure, distillée sur de la chaux vive pour retenir l'acide sulfureux, puis sur du chlorure de calcium pour retenir une petite quantité d'alcool méthylique, donne l'éther méthylacétique pur. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur semblable à celle de l'éther acétique de la série vinique : sa densité est de 0,919, il bout à 58°. La densité de sa vapeur est 2,57 ; son équivalent, $C^2H^3O.C^4H^3O^3$ est représenté par 4 volumes de vapeur. Nous avons vu (§ 1452) que l'esprit de bois brut renfermait toujours une certaine quantité de ce corps. L'eau bouillante, et surtout les dissolutions alcalines, le décomposent en alcool méthylique et en acide acétique. Il se dissout dans 2 parties d'eau, et se mêle, en toutes proportions aux alcools vinique, méthylique et à l'éther.

Éther méthylchlorocarbonique, $C^2H^3O.C^2O^2Cl$.

§ 1464. Cet éther se forme dans des circonstances analogues à celles dans lesquelles se produit le composé correspondant de la série vinique, c'est-à-dire en versant de l'alcool méthylique dans un flacon rempli de gaz chlorocarbonique COCl. En reprenant par l'eau, il se sépare un liquide huileux, que l'on distille, après l'avoir bien lavé avec de l'eau, d'abord sur du chlorure de calcium, puis sur de l'oxyde de plomb. C'est un liquide incolore, d'une odeur suffocante. L'ammoniaque, en dissolution dans l'eau, le décompose ; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et une substance cristalline déliquescente, appelée *uréthylane*, mais qui peut aussi être considérée comme l'*éther méthylcarbamique*, car sa formule peut être écrite $C^2H^3O.(AzH^2.CO.CO^2)$.

Éthers méthylbiborique, $C^2H^3O.2BO^3$, *et triméthylborique*, $3C^2H^3O.BO^3$.

§ 1465. En traitant de l'acide borique, fondu et réduit en poudre très-fine, par de l'alcool méthylique, il y a combinaison avec élévation de température; on chasse l'excès d'alcool méthylique par la chaleur, et l'on obtient, comme résidu, une matière molle, transparente, qui se laisse étirer en fils à la température ordinaire. Ce produit est l'*éther méthylbiborique*, $C^2H^3O.2BO^3$. L'eau le décompose immédiatement en acide borique hydraté, et en alcool méthylique.

Si l'on traite de l'alcool méthylique par du chlorure de bore, on obtient un liquide incolore, très-mobile et d'une odeur pénétrante; sa formule est $3C^2H^3O.BO^3$; sa densité est 0,955 à 0°; il bout à 72°. La densité de sa vapeur est 3,60.

Ces deux composés brûlent avec une belle flamme verte.

Éther méthylsulfocarbonique, $C^2H^3O.CS^2$, *et acide sulfocarbométhylique*, $C^2H^3O.2CS^2$.

§ 1466. En versant du sulfure de carbone dans de la potasse caustique, dissoute dans de l'alcool amylique anhydre, il se forme des cristaux soyeux de *sulfocarbométhylate de potasse*, $KO.(C^2H^3O.2CS^2)$; à l'aide de ce sel on obtient, par double décomposition, un grand nombre d'autres sulfocarbométhylates.

Si l'on ajoute de l'iode à une dissolution de sulfocarbométhylate de potasse dans l'alcool méthylique, il y a élévation de température, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyde de carbone. Il se forme, en outre, de l'iodure de potassium, du soufre cristallisé et une huile brune qui, après deux ou trois rectifications, donne de l'*éther méthylsulfocarbonique* pur. C'est un liquide d'une couleur ambrée, ayant une densité de 1,143 à 15°, et bouillant vers 170°. La densité de sa vapeur est 4,266; son équivalent $C^2H^3O.CS^2$ est donc représenté par 2 vol. de vapeur.

Éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl.

§ 1467. Si l'on chauffe, dans un ballon, 2 parties de sel marin, avec un mélange de 1 partie d'alcool méthylique et 3 parties d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz incolore, qu'on laisse pendant quelque temps au contact de l'eau, laquelle absorbe l'acide sulfureux et l'éther méthylique mélangés. Ce gaz, qui ne se liquéfie pas par un froid de —18°, est l'*éther méthylchlorhydrique*. Sa densité est 1,738, et son équivalent C^2H^3Cl correspond à 4 volumes de

vapeur. Il brûle avec une flamme bordée de vert. L'eau en dissout environ 3 fois son volume.

Éther méthyliodhydrique, C^2H^3Io.

§ 1468. On verse, dans 12 ou 15 parties d'alcool méthylique, 8 parties d'iode, on ajoute peu à peu 1 partie de phosphore, puis on chauffe successivement pour distiller la liqueur. Le liquide recueilli dans le récipient est agité avec de l'eau, l'éther se précipite; on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on le distille, d'abord sur du chlorure de calcium, puis sur de l'oxyde de plomb. C'est un liquide incolore, bouillant entre 40 et 50°; sa densité est 2,237 à 21°.

Éther méthylfluorhydrique, C^2H^3Fl.

§ 1469. Cet éther simple, dont on ne connaît pas encore le correspondant dans la série vinique, se prépare en chauffant dans une cornue, de l'éther méthylsulfurique, $C^2H^3O.SO^3$, avec du fluorure de potassium, ou même, avec du fluorure de calcium réduit en poudre impalpable; il se dégage un gaz incolore, d'une odeur éthérée agréable, brûlant avec une flamme bleuâtre, et dont la densité est 1,186; son équivalent C^2H^3Fl correspond à 4 volumes. L'eau en dissout 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume.

Éther méthylcyanhydrique, C^2H^3Cy.

§ 1470. Il suffit, pour l'obtenir, de distiller l'éther méthylsulfurique avec du cyanure de potassium, ou du cyanure de mercure bien pulvérisé; c'est un liquide, insoluble dans l'eau, et très-vénéneux.

Éther méthylsulfhydrique, C^2H^3S, *et ses éthers composés.*

§ 1471. On prépare l'éther méthylsulfhydrique en faisant passer un courant d'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl à travers une solution alcoolique de monosulfure de potassium; on chauffe ensuite la liqueur, et l'on recueille les produits distillés dans un récipient bien refroidi; on les lave avec de l'eau, et on les distille sur du chlorure de calcium.

L'éther méthylsulfhydrique est un liquide très-mobile, d'une odeur extrêmement désagréable, sa densité est 0,846 à 21°; il bout à 41°. Sa vapeur a pour densité 2,115 et son équivalent C^2H^3S correspond à 2 volumes de vapeur, comme l'éther méthylique C^2H^3O.

L'éther méthylsulfhydrique est un éther simple, qui forme un grand nombre d'éthers composés en se combinant avec des sulfures électronégatifs; les principaux de ces éthers composés sont :

§ 1472. L'*alcool méthylsulfhydrique* $C^2H^3S.HS$ qui est l'alcool méthylique $C^2H^3O.HO$, dans lequel les 2 éq. d'oxygène sont remplacés par 2 éq. de soufre; on l'obtient en faisant passer un courant d'éther méthylchlorhydrique à travers une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, puis distillant le mélange. On le prépare également en distillant un mélange de sulfométhylate de potasse $KO.(C^2H^3O.2SO^3)$ avec une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium; on lave avec de l'eau le produit distillé, et on le rectifie sur le chlorure de calcium. L'alcool méthylsulfhydrique, que l'on a appelé aussi *mercaptan méthylique*, est un liquide incolore, d'une odeur extrêmement fétide, très-volatil, car il bout à 21°. Il se décompose au contact de l'oxyde rouge de mercure, et donne un produit cristallisé dans lequel l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 éq. de sulfure de mercure Hg^2S; on obtient des produits analogues avec plusieurs autres sulfures métalliques.

§ 1473. L'*éther sulfocarbométhylsulfhydrique* $C^2H^3S.CS^2$ s'obtient en distillant une dissolution concentrée de sulfométhylate de chaux $CaO.(C^2H^3O.2SO^3)$ avec une dissolution, également concentrée, de sulfocarbonate de sulfure de potassium $KS.CS^2$; le liquide est rectifié ensuite sur du chlorure de calcium. C'est un liquide jaunâtre, d'une densité de 1,159 à 18°, il bout à 204°. La densité de sa vapeur est 4,650; son équivalent $C^2H^3S.CS^2$ est représenté par 2 vol. de vapeur; c'est l'éther méthylcarbonique $C^2H^3O.CO^2$, jusqu'ici inconnu, dont l'oxygène est remplacé par des quantités équivalentes de soufre.

§ 1474. En remplaçant, dans la préparation de l'éther méthylsulfhydrique, la solution alcoolique de monosulfure de potassium par une solution alcoolique de bisulfure de potassium, on obtient un liquide légèrement jaunâtre, d'une odeur alliacée extrêmement désagréable et persistante; sa densité est 1,046 à + 18°; il bout à 116°. La formule de ce corps est $C^2H^3S^2$, c'est donc l'éther méthylsulfhydrique C^2H^3S combiné à 1 éq. de soufre; la densité de sa vapeur est 3,310, et son équivalent correspond à 2 volumes de vapeur.

Enfin, si l'on remplace le bisulfure de potassium par un pentasulfure, on obtient un produit encore plus sulfuré, dont la formule est $C^2H^3S^3$.

Hydrogène protocarboné, C^2H^4, *ou gaz des marais.*

§ 1475. L'hydrogène protocarboné (§ 265) appartient évidemment à la série méthylique; on peut le considérer comme le point de départ de cette série et nous lui donnerons le nom de *formène*. En faisant agir le chlore sur ce gaz on obtient des produits identiques à ceux que donne l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl, et il n'est pas douteux, bien que cela n'ait pas encore été réalisé, qu'en faisant réagir des volumes convenables d'hydrogène protocarboné et de chlore, on n'obtienne l'éther méthylchlorhydrique lui-même. Or. l'éther méthylchlorhydrique, traité par une dissolution alcoolique de potasse, donne de l'alcool méthylique. Nous avons vu (§ 1444) que la série vinique peut être regardée également comme dérivée d'un hydrogène carboné C^4H^6 auquel nous avons donné le nom d'*acétène*, mais qui est encore inconnu.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique monohydraté $C^4H^3O^3.HO$ à travers un tube de verre renfermant de la mousse de platine, et chauffé à 400°. l'acide acétique se décompose en acide carbonique et en hydrogène protocarboné

$$C^4H^3O^3.HO = 2CO^2 + C^2H^4.$$

Une décomposition semblable a lieu lorsqu'on chauffe l'acide acétique au contact d'un excès d'alcali, mais, alors, l'acide carbonique reste combiné à l'alcali; et l'hydrogène protocarboné se dégage seul. La manière la plus économique de préparer ce gaz consiste à chauffer 4 parties d'acétate de plomb cristallisé avec 10 parties d'un mélange alcalin, composé de 2 parties de potasse caustique et de 3 parties de chaux vive. Pour composer ce mélange, on dissout les deux parties de potasse dans une petite quantité d'eau, et l'on en arrose les trois parties de chaux vive pulvérisée; on chauffe la pâte au rouge sombre pour chasser l'excès d'eau.

L'hydrogène protocarboné se dégage aussi spontanément de la vase des marais (§ 265) et des couches de houille grasse.

L'hydrogène protocarboné n'a été liquéfié à aucune température; sa densité est 0,559; son équivalent C^2H^4 correspond à 4 volumes de gaz; il brûle avec une flamme bleuâtre, qui a beaucoup moins d'éclat que celle de l'hydrogène bicarboné.

Produits de l'oxydation de l'alcool méthylique.

Acide formique, $C^2HO^3.HO$.

§ 1476. L'alcool méthylique s'oxyde, aux dépens de l'oxygène de l'air, en présence de la mousse de platine; de même que l'alcool, il échange, dans ce cas, 2 éq. d'hydrogène contre 2 éq. d'oxygène et il donne naissance à un acide particulier, l'*acide formique* $C^2HO^3.HO$; une grande partie de cet acide se détruit néanmoins au contact de la mousse de platine, surtout si la température est élevée, il y a combustion complète et formation d'acide carbonique

$$C^2HO^3.HO+2O=2CO^2+2HO.$$

Mais on obtient l'acide formique dans un grand nombre de réactions chimiques où l'on soumet certaines substances organiques à des agents oxydants; en chauffant, par exemple, avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique affaibli, de l'alcool, du sucre, de la fécule, de l'acide tartrique, etc., etc., une portion de la substance organique subit une combustion complète et donne de l'eau et de l'acide carbonique; l'autre s'oxyde incomplétement et produit de l'acide formique. Lorsqu'on veut préparer des quantités un peu considérables d'acide formique, on dissout 2 kil. de sucre dans 10 litres d'eau; on ajoute, successivement, 6 kil. d'acide sulfurique, et l'on verse le mélange dans la cucurbite d'un alambic, au fond duquel on a placé 6 kil. de peroxyde de manganèse. Il se fait immédiatement une vive effervescence, due au dégagement de l'acide carbonique, et qui rend nécessaire que le mélange occupe à peine $\frac{1}{10}$ de la capacité de la cucurbite, sans quoi il pourrait se déverser. Lorsque l'effervescence s'affaiblit, on ajuste le chapiteau et l'on distille : on arrête la distillation dès que l'on a obtenu 5 ou 6 litres de liquide; l'acide formique s'y trouve concentré. On sature ce liquide par du lait de chaux, et l'on fait cristalliser le formiate de chaux par évaporation; ce sel ne forme ainsi que des croûtes cristallines. En le distillant avec de l'acide sulfurique, plus ou moins concentré, on obtient de l'acide formique, plus ou moins concentré lui-même.

Si l'on veut obtenir de l'acide formique au maximum de concentration, il faut transformer le formiate de chaux en formiate de plomb, en versant, dans la dissolution de formiate de chaux, de l'acétate de plomb. Le formiate de plomb, étant peu soluble dans l'eau froide, se dépose presque en entier; on le purifie en le dissol-

vant dans de l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroidissement, en petits cristaux prismatiques.

Le formiate de plomb, bien desséché, est introduit dans un long tube de verre, que l'on chauffe avec quelques charbons, et par lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure de plomb, et l'acide formique monohydraté se condense dans le récipient. C'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique; il se solidifie à quelques degrés au-dessous de 0, et bout à 100°. Sa densité est 1,235; la densité de sa vapeur est 1,554; son équivalent, $C^2HO^3.HO$, est représenté par 4 volumes de vapeur.

L'acide formique monohydraté est très-caustique; il attaque fortement la peau et y fait naître des ampoules. Il se combine avec l'eau; les premières parties d'eau ajoutées élèvent son point d'ébullition; additionné de 20,7 d'eau, c'est-à-dire de 1 éq., il bout à 106°. L'acide sulfurique concentré, et en excès, décompose l'acide formique en oxyde de carbone et en eau. A la température de l'ébullition, l'acide formique réduit plusieurs oxydes métalliques, notamment les oxydes d'argent et de mercure.

Les formiates de potasse et de soude sont très-solubles, et déliquescents.

Le formiate de baryte se dissout dans 4 parties d'eau, et cristallise facilement; la formule de ses cristaux est $BaO.C^2HO^3$.

Le formiate de chaux se dissout dans 10 parties d'eau; il est à peu près aussi soluble à chaud qu'à froid.

Le formiate de plomb exige 36 à 40 parties d'eau froide pour se dissoudre; il se dissout en plus grande quantité dans l'eau chaude; ses cristaux sont anhydres.

On peut obtenir un formiate d'argent par double décomposition; mais ce sel se détruit par une simple ébullition avec l'eau.

§ 1477. On obtient l'*éther formique* $C^4H^5O.C^2HO^3$ de la série vinique, en chauffant un mélange de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique concentré, et 9 parties d'alcool. On l'obtient en grande quantité, et à bon marché, en mêlant, dans une grande cornue, 80 parties d'amidon, 120 parties d'alcool ordinaire à 0,85, 120 parties d'eau, 304 de peroxyde de manganèse et 240 d'acide sulfurique concentré. On chauffe légèrement pour déterminer la réaction; quand celle-ci est bien engagée, on retire le feu, et l'on refroidit même les parois de la cornue avec des linges mouillés; il se sépare une couche d'éther formique, qu'on enlève et que l'on traite par du lait de chaux, pour la débarrasser des acides; on la distille ensuite sur du chlorure de calcium.

L'éther formique est un liquide incolore, d'une odeur suave, ayant pour densité 0,912, et bouillant à 53°,4. Il se dissout dans 10 parties d'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'alcool Il est à remarquer que l'éther formique $C^4H^5O.C^2HO^3$ est isomère avec l'éther méthylacétique $C^2H^3O.C^4H^3O^3$. L'éther formique, traité par le chlore, à la lumière diffuse, donne un éther chloré qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O.C^2HO^3$; en épuisant l'action du chlore, au soleil, on obtient un *éther chloroformique perchloré* $C^4Cl^5O.C^2ClO^3$.

L'*éther méthylformique* $C^2H^3O.C^2HO^3$ se prépare de la même manière que celui de la série vinique; seulement on remplace l'alcool par de l'esprit de bois; c'est un liquide éthéré, très-fluide, qui bout vers 37°.

Méthylal, $C^6H^8O^4$.

§ 1478. On n'a pas réussi jusqu'ici à préparer l'aldéhyde de la série méthylique; ce corps aurait pour formule $C^2H^2O^2$. Lorsqu'on distille un mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique, sur du peroxyde de manganèse, on obtient un mélange de plusieurs liquides volatils, mais dans lesquels dominent l'éther méthylformique et un liquide particulier auquel on a donné le nom de *méthylal*. On dissout ce liquide dans l'eau, et l'on y ajoute de la potasse; l'alcali décompose l'éther méthylformique, et le méthylal se sépare sous forme d'une couche liquide qui vient nager à la surface. On le purifie par une distillation sur le chlorure de calcium. Le méthylal bout à 42°; il correspond à l'acétal; sa formule est $C^6H^8O^4$, et l'on peut le regarder comme résultant de la réunion de 3 molécules d'éther méthylique, dont une seule a pris 1 éq. d'oxygène à la place de 1 éq. d'hydrogène.

Action du chlore sur les composés de la série méthylique.

Produits de l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique et sur l'hydrogène protocarboné.

§ 1479. L'éther chlorhydrique de la série méthylique est plus difficilement attaqué par le chlore que celui de la série vinique; la réaction n'a lieu que sous l'influence des rayons solaires directs. Comme les produits sont plus volatils, il faut apporter encore plus de soin à refroidir les récipients. On emploie d'ailleurs l'appareil décrit (§ 1431) et représenté par la figure 680.

Si l'on a soin de maintenir en excès l'éther méthylchlorhydrique, on obtient dans le flacon C (fig. 680), qui doit être maintenu dans un

mélange réfrigérant, un liquide très-volatil que l'on purifie par une distillation sur l'acide sulfurique concentré, puis sur la chaux vive; c'est l'*éther methylchlorhydrique monochloré* $C^2H^2Cl^2$. Ce produit a une odeur semblable à celle de la liqueur des Hollandais; sa densité est 1,344 à 18°; il bout à 30°,5. La densité de sa vapeur est 2,94; son équivalent, $C^2H^2Cl^2$, est représenté par 4 volumes de vapeur comme celui de l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl.

§ 1480. Le second produit de l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique est un liquide ayant une densité de 1,491 à 17°, et bouillant à 61°. Sa composition est représentée par la formule C^2HCl^3, qui correspond également à 4 vol. de vapeur. C'est l'*éther méthylchlorhydrique bichloré*, mais qui est plus généralement connu sous le nom de *chloroforme*. Ce nom lui a été donné parce que, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, il donne du chlorure de potassium et du formiate de potasse

$$C^2HCl^3+4KO=3KCl+KO.C^2HO^3.$$

Le chloroforme s'obtient dans plusieurs autres réactions chimiques, notamment quand on fait réagir, sur de l'alcool ou sur de l'acétone, une dissolution d'hypochlorite de chaux. Ce produit se prépare en grand dans les pharmacies et dans les fabriques de produits chimiques depuis qu'il a remplacé l'éther pour opérer l'insensibilité du patient dans les opérations chirurgicales.

On obtient également le chloroforme en décomposant le chloral hydraté $C^4HCl^3O^2.HO$ par une dissolution de potasse

$$C^4HCl^3O^2.HO+KO=C^2HCl^3+KO.C^2HO^3.$$

Enfin, le chloroforme se produit encore quand on chauffe les chloracétates en présence d'un excès d'alcali hydraté

$$KO.C^4Cl^3O^3+KO.HO=2(KO.CO^2)+C^2HCl^3.$$

On le prépare facilement et économiquement par le procédé suivant : on verse 35 à 40 litres d'eau dans la cucurbite d'un alambic, on chauffe cette eau à 40°, et l'on y délaye d'abord 5 kil. de chaux vive, puis 10 kil. d'hypochlorite de chaux du commerce; enfin, on y verse 1 ½ litre d'alcool à 0,85, et, après avoir bien mélangé la liqueur et ajusté le chapiteau, on chauffe la liqueur à l'ébullition. Lorsque la distillation commence, on ralentit le feu et l'on abandonne l'opération à elle-même. Il se condense, dans le récipient, un liquide aqueux, au fond duquel se trouve un liquide plus lourd, c'est le chloroforme; on le sépare, et on le purifie par une

distillation sur du chlorure de calcium. L'opération que nous venons de décrire donne environ 600 gr. de chloroforme.

§ 1481. Le chloroforme, soumis à l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, perd son dernier équivalent d'hydrogène, et il se forme de l'*éther méthylchlorhydrique perchloré* C^2Cl^4 qui est un nouveau chlorure de carbone. Ce composé est liquide à la température ordinaire, mais à — 23° il se solidifie en une masse cristalline nacrée; il bout à 78°. Sa densité est 1,599; la densité de sa vapeur est de 5,30; son équivalent est donc encore représenté par 4 volumes de vapeur.

§ 1482. Si l'on expose aux rayons solaires un flacon renfermant un mélange d'hydrogène protocarboné, et de chlore en excès, il se condense, sur les parois, un liquide, qui est un mélange de divers éthers méthylchlorhydriques chlorés dont nous venons de parler, et principalement de chloroforme C^2HCl^3 et de chlorure de carbone C^2Cl^4. Il est très-probable que l'on obtiendrait le premier produit chloré, l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl, si l'on faisait arriver les deux gaz dans un appareil analogue à celui de la figure 680, en maintenant l'hydrogène protocarboné en excès, et faisant ensuite passer les gaz à travers un tube refroidi par l'acide carbonique solide, pour condenser l'éther gazeux. En tous cas, il est démontre que, par l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné C^2H^4, on obtient les mêmes produits que par l'action du chlore sur l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl, et l'on est en droit de regarder ce corps comme le point de départ de la série. Ainsi nous avons :

Hydrogène protocarboné, formène....	C^2H^4 gaz non liquéfiable,		
Éther méthylchlorhydrique..........	C^2H^3Cl se liquéfie à une très-basse température;		
Éther méthylchlorhydrique monochloré.	$C^2H^2Cl^2$ bout à		30°,5
Éther méthylchlorhydrique bichloré ou chloroforme....................	C^2HCl^3	»	61°,0
Éther méthylchlorhydrique perchloré.	C^2Cl^4	»	78°,0.

§ 1483. Mais, il y a plus, on peut, en opérant sur le chlorure de carbone C^2Cl^4, et, par des réactions chimiques convenables, remplacer le chlore par de l'hydrogène, et remonter du chlorure de carbone à l'hydrogène protocarboné, en passant par tous les produits intermédiaires. Pour le démontrer il suffit de placer, dans une fiole à fond plat, une dissolution de ce chlorure de carbone dans de l'alcool aqueux, et d'y introduire de l'amalgame de potassium. On fait com-

muniquer la fiole, d'abord avec deux tubes en U, dont le premier est maintenu à 30° environ, et le second refroidi par un mélange de sel et de glace; puis avec un appareil à boules rempli d'eau, et enfin, avec un tube abducteur qui conduit les gaz dans une cloche sur la cuve à eau. On chauffe la fiole; le chlorure de carbone se décompose, il se forme du chlorure de potassium et de la potasse caustique; le chlore enlevé est remplacé par de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. Dans le premier tube en U se condense principalement l'éther méthylchlorhydrique bichloré C^2HCl^3; dans le second, l'éther méthylchlorhydrique monochloré $C^2H^2Cl^2$; l'eau de l'appareil à boules dissout l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl, que l'on peut en séparer en la saturant par du chlorure de calcium; enfin, l'on recueille, dans la cloche, de l'hydrogène protocarboné.

Cette transformation inverse n'a pas réussi jusqu'ici sur la série correspondante de l'éther chlorhydrique de l'alcool; elle présenterait un intérêt particulier, puisqu'elle permettrait de préparer l'hydrogène carboné C^4H^6 qui manque encore dans cette série.

Brômoforme, iodoforme et sulfoforme.

§ 1484. En traitant l'alcool par le brôme, on obtient un produit correspondant au chloral, qui se décompose par les dissolutions alcalines, et donne du *brômoforme* C^2HBr^3.

On obtient l'*iodoforme* C^2HIo^3, en versant une dissolution de potasse caustique, ou de carbonate de potasse, dans de l'alcool saturé d'iode, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée; on ajoute alors beaucoup d'eau, l'iodoforme se précipite sous forme de petites paillettes cristallines jaunes; on le purifie en le redissolvant dans de l'alcool, et abandonnant la liqueur à l'évaporation.

En distillant 1 partie d'iodoforme avec 3 parties de sulfure de mercure, on obtient une liqueur jaune oléagineuse; c'est le *sulfoforme* C^2HS^3.

Action du chlore sur l'éther méthylique, C^2H^3O.

§ 1485. L'action du chlore sur l'éther méthylique est des plus vives, même à la lumière diffuse; c'est une expérience dangereuse, qu'il faut conduire avec de grandes précautions, si l'on veut éviter de violentes détonations qui feraient voler l'appareil en éclats. La figure 682 représente l'appareil qu'il convient d'employer lorsqu'on veut préparer des quantités un peu considérables du produit. On prépare l'éther méthylique en chauffant, dans un ballon A (fig. 682), un

mélange de 1 partie d'esprit de bois et de 4 parties d'acide sulfurique concentré; le gaz traverse d'abord un premier flacon laveur B, contenant de l'eau, puis un second flacon C, renfermant une dissolution de potasse pour retenir l'acide sulfureux et l'acide carbonique, et, enfin, un long tube rempli de fragments de chlorure de calcium pour dessécher le gaz (ce tube n'est pas représenté sur la figure). Le chlore est préparé dans le ballon G par la réaction du peroxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique, il se lave dans l'eau du flacon F et se dessèche en traversant l'acide sulfurique concentré, contenu dans le flacon E. Les deux gaz sont amenés en présence dans le ballon D; ils en sortent par un réfrigérant H, bien refroidi par de la glace, et ils se dégagent dans l'atmosphère par l'orifice *o*. Les liquides qui se sont condensés dans le ballon D et dans le réfrigérant H, se rendent dans le flacon I; ce flacon doit être entièrement indépendant de l'appareil, afin que si l'appareil vient à faire explosion, on ne perde pas les produits déjà obtenus.



Fig 682.

L'appareil doit être placé dans un endroit bien éclairé, mais qui ne reçoive pas les rayons directs du soleil; la réaction est souvent assez longue à s'établir; mais, une fois commencée, elle continue avec beaucoup d'énergie. L'opérateur doit alors régler le dégagement des deux gaz avec une grande attention; les deux gaz doivent arriver dans des proportions telles qu'ils se détruisent, immédiatement, l'un par l'autre, en arrivant dans le ballon D. Si l'un des gaz arrivait en trop grande proportion, si, par exemple, le ballon commençait à se colorer par le chlore, et que l'on ranimât le dégage-

ment de l'éther méthylique, l'explosion arriverait infailliblement. Il faudrait, pour éviter cet accident, empêcher l'arrivée du chlore, en débouchant un des flacons laveurs E, F, et faire arriver l'éther très-lentement jusqu'à ce que le ballon D fût décoloré. On rétablirait ensuite le dégagement ordinaire des gaz.

On obtient, dans le flacon I, un liquide très-mobile, d'une odeur suffocante et qui fait pleurer; il répand à l'air des fumées acides en se décomposant par l'humidité qu'il lui emprunte. Sa densité à 20° est 1,315; il bout à 105°. L'eau froide le décompose, quoique lentement. Ce liquide est l'éther méthylique monochloré C^2H^2ClO; sa formule correspond à 2 vol. de vapeur, comme celle de l'éther méthylique C^2H^3O dont il dérive.

Ce produit, soumis à l'action du chlore, échange 1 éq. d'hydrogène contre 1 éq. de chlore, et devient *éther méthylique bichloré*. Sa densité est 1,606 à 20°, il bout vers 130°. Son équivalent C^2HCl^2O correspond également à 2 vol. de vapeur.

Enfin, en exposant ce nouveau produit à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, on remplace son dernier équivalent d'hydrogène par 1 éq. de chlore, et l'on obtient l'*éther méthylique perchloré* C^2Cl^3O, mais ce produit n'a pas conservé un état de condensation semblable à celui des deux précédents, et à celui de l'éther méthylique C^2H^3O, car son équivalent correspond à 4 vol. de vapeur. Il y a eu, ou dédoublement de la molécule primitive, ou écartement des molécules, de telle sorte que le même nombre de groupes moléculaires occupe maintenant un espace double. Ce changement de disposition moléculaire se manifeste par une anomalie dans le point d'ébullition ; nous avons vu jusqu'ici que, lorsqu'un groupe moléculaire se modifiait seulement par la substitution de 1 éq. de chlore à 1 éq. d'hydrogène, son point d'ébullition s'élevait. Cette circonstance ne se présente plus pour l'éther méthylique trichloré, comparé à l'éther méthylique bichloré : la température d'ébullition de ce dernier est à 130° ; celle de l'éther trichloré est vers 100°.

Action du chlore sur l'éther méthylsulfhydrique.

§ 1486. L'éther méthylsulfhydrique est facilement attaqué par le chlore; il perd successivement son hydrogène, qui est remplacé par des quantités équivalentes de chlore, et le produit final est l'*éther méthylsulfhydrique perchloré* C^2Cl^3S.

Action du chlore sur les éthers méthyliques composés.

§ 1487. Un grand nombre d'éthers composés de la série méthylique peuvent échanger plus ou moins complétement leur hydrogène contre des quantités équivalentes de chlore.

Ainsi, l'éther méthyloxalique $C^2H^3O.C^2O^3$ fournit

Un éther méthyloxalique bichloré........ $C^2HCl^2O.C^2O^3$
Et un éther méthyloxalique perchloré... $C^2Cl^3O.C^2O^3$

L'éther méthylacétique $C^2H^3O.C^4H^3O^3$ donne de même

Un éther méthylacétique bichloré....... $C^2HCl^2O.C^4H^3O^3$
Et un éther méthylchloracétique perchloré. $C^2Cl^3O.C^4Cl^3O^3$

Nous avons vu que l'éther formique de la série vinique $C^4H^5O.C^2HO^3$ présentait la même composition élémentaire que l'éther méthylacétique $C^2H^3O.C^4H^3O^3$, bien que ces deux substances fussent très-différentes par leurs propriétés physiques et chimiques; les produits perchlorés de ces deux éthers doivent donc offrir des compositions semblables; mais il y a plus, ces deux produits sont identiques; ils forment une seule et même substance, et ne se ressentent plus de la diversité de leur origine. Nous avons déjà rencontré un fait analogue: la liqueur des Hollandais $C^4H^3Cl.HCl$ est isomère avec l'éther chlorhydrique monochloré $C^4H^4Cl^2$, mais ces deux substances diffèrent très-nettement l'une de l'autre par leurs propriétés physiques et chimiques; traitées par le chlore, elles donnent, toutes deux, le même produit final, le chlorure de carbone C^4Cl^6.

L'éther méthylformique donne, avec le chlore, deux éthers chlorés:

L'éther méthylformique bichloré........ $C^2HCl^2O.C^2HO^3$,
et l'éther méthylchloroformique perchloré. $C^2Cl^3O.C^2ClO^3$.

Ce dernier éther est liquide, il bout vers 180°; il est isomère avec le gaz chlorocarbonique COCl; si l'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé à une température supérieure à 300°, il se transforme complétement en ce gaz.

Action du chlore sur l'acide formique.

§ 1488. On ne connaît pas d'acide formique chloré; lorsqu'on traite par le chlore l'acide formique monohydraté $C^2HO^3.HO$, l'équivalent d'eau est toujours décomposé, et il se forme des acides chlorhydrique et carbonique :

$$C^2HO^3.HO + 2Cl = 2HCl + 2CO^2.$$

Mais nous avons vu (§ 1477 et § 1487) que l'acide formique anhydre qui existe dans les éthers formique et méthylformique pouvait échanger son hydrogène pour du chlore.

---

§ 1489. On voit par ce qui précède que les composés de la série méthylique peuvent être considérés comme produits par la même molécule C^2H^4, celle de l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, dans laquelle un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant d'autres éléments, tels que l'oxygène, le soufre, le chlore, etc., etc. Afin de rendre bien évident ce mode de génération, nous avons réuni en un seul tableau tous les produits connus de la série méthylique.

TABLEAU DES COMPOSÉS DÉRIVÉS DE L'HYDROGÈNE CARBONÉ C^2H^4, OU DE L'ÉTHER MÉTHYLIQUE C^2H^3O.

Formène, hydrogène protocarboné, ou gaz des marais	C^2H^4	4 vol.
point de départ de toute la série.		
Éthers simples.		
Formène monoxé, éther méthylique..........	C^2H^3O	2 vol.
Formène monosulfé, éther méthylsulfhydrique....	C^2H^3S	2 »
Formène monochloré, éther méthylchlorhydrique..	C^2H^3Cl	4 »
Formène monobrômé, éther méthylbrômhydrique..	C^2H^3Br	4 »
Formène monoiodé, éther méthyliodhydrique.....	$C^2H^3I\sigma$	4 »
Formène monocyané, éther méthylcyanhydrique..	C^2H^3Cy	4 »
Éthers composés.		
Alcools.		
Alcool méthylique, ou esprit de bois	$C^2H^3O.HO$	4 vol.
Alcool méthylsulfhydrique..........	$C^2H^3S.HS$	4 »
Alcool méthylplombique..........	$C^2H^3S.PbS$	
Alcool méthylmercurique..........	$C^2H^3S.Hg^2S$.	
Éthers composés proprement dits.		
Formule générale ($\overline{A}$ représentant l'acide)	$C^2H^3O.\overline{A}$	2 ou 4 vol.
Éther méthylbiborique..........	$C^2H^3O.2BO^3$	
Éther triméthylborique..........	$3C^2H^3O.BO^3$	4 vol.
Acides méthyliques.		
Formule générale des acides méthyliques formés par les acides monobasiques $\overline{A}$..........	$(C^2H^3O + HO).2A$	
Formule des acides méthyliques produits par les acides tribasiques, tels que $PhO^5.3HO$..........	$(C^2H^3O + 2HO).PhO^5$.	

Produits successifs dérivés de l'éther méthylique, C^2H^3O.

1° Par voie d'oxydation.

Formène monoxé, éther méthylique	C^2H^3O	2 vol.
Méthylal	$2C^2H^3O.C^2H^3O^2)$	4 »
....		
Formène trioxé, acide formique anhydre	C^2HO^3	inconnu
reste combiné avec l'eau formée, et donne		
Acide formique hydraté	$C^2HO^3.HO$	4 vol.
mais correspondant à l'alcool méthylique	$C^2H^3O.HO$	4 »

2° Par l'action du chlore.

Éther méthylique	C^2H^3O	2 vol.
Éther méthylique monochloré	C^2H^2ClO	2 »
Éther méthylique bichloré	C^2HCl^2O	2 »
Éther méthylique perchloré	C^2Cl^3O	4 »

Produits dérivés de l'éther méthylsulfhydrique, C^2H^3S.

Par l'action du chlore.

Éther méthylsulfhydrique	C^2H^3S	2 vol.
....		
Éther méthylsulfhydrique perchloré	C^2Cl^3S.	

Produits dérivés de l'hydrogène protocarboné C^2H^4, ou de l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl.

Par l'action du chlore.

Formène, hydrogène protocarboné	C^2H^4	4 vol.
Formène monochloré, éther méthylchlorhydrique.	C^2H^3Cl	4 »
Formène bichloré, éther méthylchlorhydrique monochloré	$C^2H^2Cl^2$	4 »
Formène trichloré, éther méthylchlorhydrique bichloré, chloroforme	C^2HCl^3	4 »
Formène perchloré, éther méthylchlorhydrique perchloré	C^2Cl^4	4 »

Produits dérivés de l'alcool méthylique, $C^2H^3O.HO$.

1° Par l'action de l'oxygène.

Alcool méthylique	$C^2H^3O.HO$	4 vol.
....		
Acide formique	$C^2HO^3.HO$	4 vol.

2° Par l'action du chlore.

Produits inconnus.

Produits dérivés de l'alcool méthylique aqueux, $C^2H^3O.HO+HO$.

Par l'action du chlore.

Acide formique .... $C^2HO^3.HO$.

Un excès de chlore change l'acide formique, par action oxydante, en acide carbonique.

L'éther méthylique aqueux C^2H^3O+2HO donne les mêmes produits.

Produits dérivés des éthers méthyliques composés.

Par l'action du chlore.

Sur l'éther méthyloxalique	$C^2H^3O.C^2O^3$
Éther méthyloxalique bichloré	$C^2HCl^2O.C^2O^3$
Éther méthyloxalique perchloré	$C^2Cl^3O.C^2O^3$
Sur l'éther méthylacétique	$C^2H^3O.C^4H^3O^3$
Éther méthylacétique bichloré	$C^2HCl^2O.C^4H^3O^3$
Éther méthylchloracétique perchloré	$C^2Cl^3O.C^4Cl^3O^3$
Sur l'éther méthylformique	$C^2H^3O.C^2HO^3$
Éther méthylformique bichloré	$C^2HCl^2O.C^2HO^3$
Éther méthylchloroformique perchloré	$C^2Cl^3O.C^2ClO^3$.

§ 1490. Les chimistes ont fait, pour la série méthylique, des hypothèses analogues à celles qu'ils ont proposées pour la série vinique. Les uns regardent tous les éthers méthyliques simples comme produits par la combinaison d'un même radical C^2H^2, le *méthylène*, avec 1 éq. d'oxygène, de soufre, de chlore, etc., etc.; l'éther méthylique devient alors un monohydrate de méthylène $C^2H^2.HO$, et l'alcool méthylique en est le bihydrate $C^2H^2.2HO$. Ce radical est entièrement hypothétique; jusqu'à présent on ne connaît pas d'hydrogène carboné de la formule C^2H^2 qui donne, par combinaison directe, soit avec l'eau, soit avec l'acide chlorhydrique, un éther simple de la série méthylique; condition indispensable cependant pour qu'on puisse le considérer comme le radical de la série. D'ailleurs, les séries méthylique et vinique sont tellement semblables qu'on ne peut pas les formuler de deux manières différentes, et nous avons prouvé d'une manière péremptoire (§ 1445), que l'on ne pouvait pas regarder l'hydrogène bicarboné C^4H^4 comme préexistant, à l'état de radical, dans les éthers viniques.

D'autres chimistes considèrent l'éther méthylique C^2H^3O comme l'oxyde d'un radical C^2H^3 qu'ils nomment *méthyle*, et dont l'éther méthylchlorhydrique est alors le chlorure. Bien que l'on soit parvenu dans ces derniers temps à isoler un hydrogène carboné C^2H^3

auquel on a donné le nom de *méthyle*, on n'a pas encore réussi à former les éthers simples de la série méthylique par la combinaison directe de ce corps avec les métalloïdes. Il nous paraît plus simple de dériver la série méthylique, par voie de substitution, de l'hydrogène protocarboné C^2H^4. Nous avons fait voir, en effet (§ 1482), qu'il est très-probable qu'en faisant agir, dans les proportions convenables, le chlore sur l'hydrogène carboné C^2H^4, on obtiendrait de l'éther méthylchlorhydrique C^2H^3Cl; or, celui-ci se décompose au contact des dissolutions alcalines, et donne de l'esprit de bois, dont on peut dériver ensuite toute la série méthylique.

Méthyle et composés dérivés.

§ 1491. Lorsqu'on fait agir du zinc sur de l'éther méthyliodhydrique, à une température de 150 à 160°, dans un tube de verre scellé à la lampe, on obtient une réaction semblable à celle que le zinc produit sur l'éther iodhydrique de l'alcool (§ 1446); il se forme de l'iodure de zinc, du *zinc-méthyle* C^2H^3Zn et du méthyle C^2H^3 qui se dégage à l'état gazeux quand on brise une des extrémités du tube. On sépare le zinc-méthyle en chauffant le résidu du tube dans un courant de gaz hydrogène. Il passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore, d'une odeur nauséabonde, qui s'enflamme spontanément au contact de l'eau et la décompose avec autant d'énergie que le potassium, en dégageant du gaz des marais C^2H^4

$$C^2H^3Zn + HO = C^2H^4 + ZnO.$$

On a réussi à préparer le stanméthyle et le stibméthyle par des procédés semblables à ceux qui donnent les composés correspondants de l'éthyle.

DE QUELQUES ACIDES QUI EXISTENT DANS LES SUCS DES VÉGÉTAUX.

§ 1492. Nous allons décrire dans ce chapitre quelques acides que l'on rencontre tout formés dans les sucs des végétaux, et que l'on n'a pas jusqu'ici rattachés à un groupe de substances de constitution analogue, comme on a réussi à le faire pour les acides acétique, formique, etc., etc.

Acide oxalique, $C^2O^3.HO$.

§ 1493. L'un des plus importants de ces acides est l'acide oxalique, dont nous avons décrit les propriétés (§ 259) à l'occasion des combinaisons du carbone avec l'oxygène, parmi lesquelles cet acide se place par la composition qu'il présente dans les sels anhydres.

L'acide oxalique se rencontre dans un grand nombre de végétaux, qui, souvent, comme l'oseille, lui doivent leur saveur acide. Dans la forêt Noire on le retire de certains rumex, on pile la plante dans des auges, on en exprime le suc; le résidu est délayé dans l'eau, puis pressé une seconde fois. On clarifie la liqueur en y délayant de l'argile, on la décante et on l'évapore jusqu'à cristallisation. Il se dépose des cristaux de bioxalate et de quadroxalate de potasse (§ 457); dans le commerce on donne à ces sels le nom de *sels d'oseille*. Pour en extraire l'acide oxalique, on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution de sel d'oseille, il se précipite de l'oxalate de plomb, que l'on décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique; la liqueur, évaporée, donne des cristaux d'acide oxalique $C^2O^3.HO+2HO$.

La plus grande partie de l'acide oxalique que nous employons aujourd'hui dans les laboratoires, est préparée par la réaction de l'acide azotique sur le sucre (§ 259).

Acide malique, $C^8H^4O^8.2HO$.

§ 1494. L'acide malique est un des acides les plus répandus dans le règne organique; il s'y trouve, en partie, à l'état libre, en partie à l'état de combinaison avec la potasse, la chaux, la magnésie, et quelques bases organiques; c'est l'acide malique libre qui donne aux fruits la saveur aigre qu'ils ont avant leur maturité. On prépare ordinairement l'acide malique avec les baies du sorbier des oiseaux. On les cueille avant leur maturité, on les écrase, et l'on en exprime le suc. On clarifie ce suc en le faisant bouillir quelques instants avec du blanc d'œuf et on le filtre, puis on y verse de l'acétate de plomb, qui donne un précipité blanc cristallin de malate de plomb. Ce sel n'est cependant pas pur; il est toujours mélangé d'une petite quantité d'autres substances organiques qui se sont précipitées en combinaison avec l'oxyde de plomb. Le malate de plomb est à peu près insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout très-notablement dans l'eau bouillante. On le purifie en faisant bouillir, avec de l'eau, le précipité brut de malate de plomb, préalablement recueilli sur un filtre, et filtrant rapidement la liqueur; celle-ci abandonne, en se refroidissant, le malate de plomb en petites lamelles cristallines. On fait bouillir de nouveau les eaux mères, avec le résidu de la première ébullition, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les liqueurs chaudes n'abandonnent plus de malate de plomb en se refroidissant. Les combinaisons plombiques étrangères restent dans le résidu.

Le plus souvent, on décompose le malate de plomb brut par

l'hydrogène sulfuré, et l'on isole ainsi l'acide malique impur. On fait bouillir, pendant quelques instants, la dissolution d'acide malique ainsi obtenue, afin de chasser l'hydrogène sulfuré, puis on la divise en 2 parties, égales en volume. On sature rigoureusement l'une de ces parties par de l'ammoniaque; on y verse la seconde partie qui est restée à l'état d'acide malique libre, et l'on obtient une dissolution de bimalate d'ammoniaque, ou plutôt de malate neutre d'ammoniaque et d'eau $(AzH^3.HO+HO).C^8H^4O^8$, que l'on fait cristalliser. Comme ce sel cristallise très-facilement, on le purifie par des cristallisations successives. Si le malate de plomb renfermait du tartrate et du citrate de plomb, ce qui arrive fréquemment, les premiers cristaux abandonnés par la dissolution de bimalate d'ammoniaque impur seraient du bitartrate d'ammoniaque, qui est très-peu soluble; le bimalate cristalliserait ensuite, et le citrate resterait dans les eaux mères. Dans ce cas, on transforme, de nouveau, le bimalate d'ammoniaque en malate de plomb, et l'on décompose ce sel par l'hydrogène sulfuré. La dissolution d'acide malique est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, puis abandonnée dans le vide; elle laisse déposer des cristaux incolores d'acide malique hydraté $C^8H^4O^8.2HO$. Ces cristaux sont déliquescents; on ne peut leur faire perdre d'eau sans les altérer.

L'acide malique est un acide énergique formant un grand nombre de sels; avec la même base il produit, en général, deux sels qui, si on les prive de leur eau de cristallisation, ont pour formules

$$2RO.C^8H^4O^8,$$
$$(RO+HO).C^8H^4O^8;$$

c'est donc un acide bibasique, ainsi que nous l'avons dit (§ 1266). Les malates alcalins sont très-solubles et déliquescents; il en est de même du malate d'ammoniaque $2(AzH^3.HO).C^8H^4O^8$, le malate $(AzH^3.HO+HO).C^8H^4O^8$ cristallise au contraire facilement. Le malate de chaux cristallise avec 6 éq. d'eau de cristallisation; sa formule est $(CaO+HO).C^8H^4O^8+6HO$.

L'acide malique en dissolution dans l'eau dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Saturé par les bases, il exerce la rotation tantôt à gauche, tantôt à droite.

Nous verrons plus loin (§ 1545) que l'asparagine et l'acide aspartique peuvent donner naissance à de l'acide malique. Mais l'acide aspartique a été obtenu sous deux modifications qui ne se distinguent guère que par leur action sur la lumière polarisée, l'une déviant le plan de polarisation, l'autre n'exerçant pas d'ac-

tion. L'acide aspartique actif donne de l'acide malique actif, identique sous tous les rapports avec l'acide naturel. L'acide aspartique inactif donne un acide, identique par sa composition, et très-semblable par ses propriétés chimiques, à l'acide malique naturel, mais qui en diffère en ce qu'il est dénué de toute propriété rotatoire. Nous lui donnons le nom d'*acide malique inactif.*

§ 1495. L'acide malique cristallisé fond à la température de 83°; maintenu pendant quelque temps à une température de 175°, il se transforme en deux nouveaux acides appelés *acide maléique* et *acide paramaléique*, qui sont isomères, et ont pour formules $C^4HO^3.HO$; de l'eau se sépare, mais il ne se dégage pas de gaz. Si l'on chauffe la cornue, rapidement, jusqu'à 200°, l'acide maléique passe à la distillation, avec de très-petites quantités d'acide paramaléique, car, à cette température, il ne se forme que très-peu de ce dernier acide. L'acide maléique, distillé, se solidifie en gros cristaux dans le col de la cornue et dans le récipient; c'est un acide très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, sa dissolution n'est pas troublée par l'eau de chaux; l'eau de baryte y produit un précipité blanc en paillettes cristallines; un précipité de même aspect est fourni par l'acétate de plomb. Les maléates de potasse et de soude cristallisent facilement. La formule générale des maléates, desséchés, est $RO.C^4HO^3$; l'acide maléique est donc un acide monobasique. On trouve dans plusieurs végétaux, notamment dans les prêles (*equisetum fluviatile*) un acide qui présente la même composition et la même capacité de saturation que l'acide maléique; on lui a donné le nom d'*acide équisétique*.

Si l'on chauffe l'acide malique seulement jusqu'à 150°, et qu'on maintienne pendant longtemps cette température, ce n'est plus l'acide maléique qui se forme en abondance, c'est le second acide, l'*acide paramaléique*. Celui-ci est beaucoup moins fusible que l'acide maléique, car il ne fond que vers 200°, et se sublime à une température plus élevée; il se distingue d'ailleurs facilement parce qu'il est très-peu soluble dans l'eau : 200 parties d'eau en dissolvent environ 1 partie. L'acide paramaléique donne, avec l'oxyde d'argent, un sel remarquable par son insolubilité; avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, il donne des sels facilement cristallisables. On peut le faire bouillir avec de l'acide azotique sans qu'il s'altère. La formule générale des paramaléates est $RO.C^4HO^3$; et celle de l'acide paramaléique cristallisé $C^4HO^3.HO$.

L'acide maléique se transforme en acide paramaléique quand on le maintient pendant longtemps à une température de 150°. Les maléates eux-mêmes, chauffés à 250 ou 300°, se changent en para-

maléates. L'acide paramaléique ainsi obtenu n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée.

L'acide paramaléique se rencontre aussi dans les végétaux ; on l'a retiré de la fumeterre (*fumaria officinalis*), ce qui lui a valu le nom d'*acide fumarique*. On l'a trouvé également dans la mousse d'Islande. L'acide fumarique naturel est également inactif sur la lumière polarisée.

Acide citrique, $C^{12}H^{5}O^{11}.3HO + 2HO$.

§ 1496. L'acide citrique existe dans le suc d'un grand nombre de fruits acides, notamment dans les citrons et les groseilles. C'est ordinairement des citrons qu'on l'extrait. On abandonne le jus de citron pendant quelque temps à sa fermentation spontanée, il s'en sépare des matières mucilagineuses; on sature alors la liqueur par de la craie en poudre fine, ajoutée par petites portions, et en agitant constamment afin de ne pas en mettre en excès, et l'on porte la liqueur à l'ébullition. Le citrate de chaux, insoluble, se précipite ; on le lave à l'eau bouillante, et on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique ; on sépare alors le sulfate de chaux par filtration, on évapore la liqueur acide, avec de grandes précautions, jusqu'à ce qu'il commence à se former à sa surface une croûte cristalline, puis on l'abandonne à elle-même. L'acide citrique cristallise en gros cristaux ; la présence d'un léger excès d'acide sulfurique facilite cette cristallisation. Cet acide est très-soluble dans l'eau, car il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide, et dans les $\frac{3}{4}$ de ce poids d'eau bouillante. Ses dissolutions aqueuses se couvrent, avec le temps, de moisissures.

La formule de l'acide citrique, cristallisé à la température ordinaire, est $C^{12}H^{5}O^{11}.5HO$; celle de l'acide séché à 100° est $C^{12}H^{5}O^{11}.3HO$; les 3 équivalents d'eau qui restent sont de l'eau basique, et peuvent être remplacés par des quantités équivalentes de bases. Le citrate d'argent a pour formule $3AgO.C^{12}H^{5}O^{11}$, et l'on connaît un *éther méthylcitrique* qui a pour formule $3(C^{2}H^{3}O).C^{12}H^{5}O^{11}$.

Les citrates alcalins sont solubles ; ceux des terres alcalines et des autres oxydes métalliques sont, en général, insolubles, mais se dissolvent dans un excès d'acide citrique.

On peut retirer jusqu'à 1 pour 100 d'acide citrique cristallisé du jus de nos groseilles. A cet effet, on fait fermenter ce jus avec de la levure de bière ; la matière sucrée se change en alcool, que l'on sépare par la distillation ; le résidu est saturé par la craie et donne du citrate de chaux. Le jus des groseilles forme aussi, dans cette cir-

constance, de l'acide malique, mais ce dernier acide ne donne au contact de la craie que du malate de chaux (CaO+HO).$C^8H^4O^8$ qui reste en dissolution.

§ 1497. L'acide citrique se décompose par la chaleur; il se dégage d'abord de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acétone; à une température plus élevée, il se forme un corps huileux qui distille. Si l'on arrête l'opération au moment où ce corps huileux commence à paraître, le résidu ne contient qu'une très-petite quantité d'acide citrique inaltéré; il est presque entièrement composé d'un acide particulier, l'*acide aconitique*, ainsi appelé parce qu'on l'a rencontré d'abord dans un végétal, l'*aconitum napellus*. Cet acide présente la même composition $C^4HO^3.HO$ que l'acide maléique, et des propriétés très-analogues; mais il paraît en différer par quelques réactions; ce serait donc une seconde modification isomérique de cet acide.

L'acide aconitique fond vers 140°, et, si on le chauffe jusqu'à 160°, il distille; mais le produit qui passe à la distillation n'est plus de l'acide aconitique; il forme des gouttes huileuses qui cristallisent par le refroidissement. On obtient nécessairement le même produit par la distillation immédiate de l'acide citrique. Traité par l'eau, il s'y dissout et donne une liqueur acide qui abandonne, par évaporation, des cristaux, qu'on purifie en les redissolvant dans l'alcool ou l'éther. Ils sont formés par un nouvel acide, auquel on a donné les noms d'*acide pyroaconitique*, et d'*acide itaconique*. La formule de cet acide cristallisé est $C^5H^2O^3.HO$; celle de l'itaconate d'argent est $AgO.C^5H^2O^3$.

Si l'on soumet l'acide itaconique à une nouvelle distillation, on reconnaît facilement qu'il s'est altéré, car les gouttelettes huileuses qui se condensent ne cristallisent plus par refroidissement; elles sont formées par un nouvel acide, l'*acide citraconique*. On peut obtenir le même acide au moyen du produit brut que donne la distillation immédiate de l'acide citrique; il suffit de le distiller une seconde fois dans une cornue chauffée au bain d'huile, et de recueillir à part les produits qui distillent au-dessus de 200°. On obtient ainsi un liquide incolore, très-fluide, bouillant à 212°, et ayant pour densité 1,247. Ce liquide a pour formule $C^5H^2O^3$; il a, par conséquent, la composition de l'acide itaconique anhydre. Abandonné à l'air humide, il absorbe lentement la vapeur d'eau, et se change en un composé cristallin qui fond vers 80°. Ce composé a la même formule que l'acide itaconique cristallisé; ses sels présentent également la même composition; mais l'acide itaconique ne fond que vers 160°, tandis que l'acide cristallisé, formé par la combinai-

son de l'acide citraconique anhydre avec l'eau, fond déjà à 80°. Ces deux produits sont donc seulement isomères. L'acide citraconique hydraté donne, par la distillation, de l'acide citraconique anhydre.

Acide tartrique, $C^8H^4O^{10}.2HO$.

§ 1498. L'acide tartrique est un des acides organiques les plus importants; il existe dans un grand nombre de fruits : le raisin, l'ananas, les mûres et plusieurs végétaux. C'est toujours du jus de raisin qu'on l'extrait dans la fabrication en grand; l'acide tartrique s'y trouve à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate neutre de chaux; ces deux sels sont en dissolution, car le premier est notablement soluble, et le second, insoluble dans l'eau, se dissout dans une liqueur acide. Lorsque le jus de raisin est soumis à la fermentation pour être transformé en vin, le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux se précipitent lentement, devenus insolubles dans l'eau alcoolisée, et ils forment une croûte adhérente sur les parois des tonneaux. Cette croûte, qui porte le nom de *tartre*, est rouge ou blanche suivant la couleur du vin qui l'a fournie; elle est mêlée de beaucoup de matières étrangères. Pour purifier ce *tartre brut*, on le pulvérise, et on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on abandonne la liqueur au refroidissement; au bout de quelques jours il s'est formé des cristaux adhérents aux parois du vase, et des boues composées principalement de matières étrangères. On sépare les cristaux, on les redissout de nouveau dans l'eau bouillante, on ajoute de l'argile, et du noir animal pour décolorer, et l'on filtre la liqueur bouillante. Celle-ci donne, par refroidissement, des cristaux très-purs de bitartrate de potasse; c'est la *crème de tartre* du commerce.

Pour extraire l'acide tartrique de la crème de tartre, on la dissout dans environ 10 fois son poids d'eau bouillante, et l'on y ajoute, successivement, de la craie en poudre fine jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence; la chaux forme, avec la moitié de l'acide tartrique, du tartrate de chaux insoluble, et l'autre moitié de l'acide tartrique reste dans la liqueur à l'état de tartrate neutre de potasse. On verse alors une dissolution de chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; le reste de l'acide tartrique se sépare ainsi à l'état de tartrate de chaux. Les deux portions de tartrate de chaux sont réunies et décomposées par de l'acide sulfurique étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau; pour 100 parties de crème de tartre, on prend ordinairement 52 parties d'acide sulfurique concentré; c'est un peu plus qu'il n'en faudrait rigoureusement pour

décomposer le tartrate de chaux. On sépare le sulfate de chaux par filtration, et l'on évapore la liqueur acide jusqu'à consistance sirupeuse ; on l'abandonne ensuite à elle-même, dans un endroit un peu chaud afin qu'elle ne devienne pas trop visqueuse; elle donne alors de beaux cristaux que l'on purifie ordinairement par une seconde cristallisation. Cet acide se prépare en grand pour les besoins de la teinture.

L'acide tartrique, dissous dans l'eau, exerce la rotation à droite, avec une énergie spécifique d'autant plus grande, que la proportion d'eau est plus abondante et la température plus élevée. Il disperse alors les plans de polarisation des divers rayons simples suivant des lois qui lui sont spéciales, et par lesquelles il diffère de tous les corps connus. Ces lois se modifient, sans perdre leur particularité, quand il est dissous dans l'alcool ou l'esprit de bois; mais elles disparaissent complétement lorsqu'il est mis en présence des bases alcalines ou de l'acide borique; alors les phénomènes reprennent les apparences communes à la généralité des corps doués du pouvoir rotatoire.

Les cristaux de l'acide tartrique sont volumineux, et, le plus souvent, d'une parfaite netteté; leur densité est de 1,75. L'eau bouillante en dissout environ 2 fois son poids, et l'eau froide un peu plus que son poids; l'alcool les dissout également, quoique en moindre proportion. La composition de l'acide tartrique cristallisé correspond à la formule $C^8H^6O^{12}$, mais que l'on écrit ordinairement $C^8H^4O^{10}.2HO$. Ces deux équivalents d'eau ne peuvent pas être chassés par la chaleur sans que l'acide s'altère; dans les tartrates anhydres, ils sont remplacés par 2 éq. de base. La même base forme ordinairement deux sels avec l'acide tartrique : le premier, qu'on appelle *tartrate neutre*, a pour formule $2RO.C^8H^4O^{10}$; le second, nommé *bitartrate*, a pour formule $(RO+HO).C^8H^4O^{10}$.

Ces dénominations sont très vicieuses; ces sels sont neutres tous deux, d'après leur constitution; et, dans les deux cas, l'acide est saturé par 2 éq. de base; seulement, dans le second cas, un des équivalents de base, l'eau, ne sature pas l'acide sous le rapport de sa réaction sur les couleurs végétales.

L'acide tartrique, d'après sa composition, peut être considéré comme formé de 1 éq. d'acide acétique et de 2 éq. d'acide oxalique; on a, en effet,

$$C^8H^4O^{10}.2HO = C^4H^3O^3.HO + 2(C^2O^3.HO).$$

C'est en réalité de cette manière qu'il se décompose lorsqu'on le chauffe avec des alcalis en excès, à une température de 200°

L'acide tartrique est un acide énergique ; il dissout plusieurs mé-

taux avec dégagement d'hydrogène, notamment le zinc et le fer. Il est décomposé par plusieurs peroxydes métalliques faciles à réduire; ainsi, à la température de l'ébullition, le peroxyde de plomb le décompose en acide carbonique, eau, et acide formique. La liqueur, en refroidissant, abandonne des cristaux de formiate de plomb, très-purs.

Les tartrates neutres solubles deviennent, en général, moins solubles par l'addition d'un excès d'acide; les tartrates neutres insolubles se dissolvent, au contraire, dans un excès d'acide.

§ 1499. La potasse forme 2 tartrates : le *tartrate neutre*, ou plutôt *bipotassique*, $2KO.C^8H^4O^{10}+2HO$, qui se dissout dans son poids d'eau, et perd, par la chaleur, son équivalent d'eau de cristallisation ; le *bitartrate*, ou plutôt le *tartrate monopotassique*, $(KO+HO).C^8H^4O^{10}$; c'est la crème de tartre. Ce sel exige 18 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et plus de 200 parties d'eau froide ; il est à peu près insoluble dans l'alcool à 0,85. Ses cristaux sont durs et opaques. La chaleur le décompose et donne un mélange de carbonate de potasse et de charbon, le *flux noir* (§ 438).

Le bitartrate de potasse forme, avec l'acide borique, une combinaison, nommée *crème de tartre soluble;* on la prépare ordinairement en faisant dissoudre dans l'eau bouillante 47 ½ parties de crème de tartre, et 15 ½ parties d'acide borique cristallisé. La liqueur, évaporée, laisse une masse blanche non cristalline, insoluble dans l'alcool, mais qui se dissout dans 1 ½ partie d'eau froide, ou dans ½ partie d'eau bouillante. Cette matière, desséchée à 100°, a pour formule

$$KO.(C^8H^4O^{10}.BO^3).$$

A 285° elle perd 2 éq. d'eau, et devient $KO.(C^8H^2O^8.BO^3)$; le composé organique qu'elle renferme alors, ne présente plus la composition que nous donnons à l'acide tartrique anhydre ; néanmoins, redissoute dans l'eau chaude, elle reproduit la substance primitive.

La soude forme de même deux tartrates : $2NaO.C^8H^4O^{10}+4HO$ qui perd facilement son eau dans le vide sec, et $(NaO+HO).C^8H^4O^{10}$.

L'ammoniaque donne également deux tartrates dont les formules sont :

$2(AzH^3.HO).C^8H^4O^{10}+HO$, sel peu soluble dans l'eau, et $(AzH^3.HO+HO).C^8H^4O^{10}$.

La chaux forme deux tartrates : le sel neutre $2CaO.C^8H^4O^{10}+8HO$, qui est presque insoluble dans l'eau froide, et se rencontre sou-

vent, en beaux cristaux, dans le tartre brut; et le tartrate acide $(CaO+HO).C^8H^4O^{10}$.

En saturant la crème de tartre par du carbonate de soude et faisant cristalliser, on obtient un tartrate double de potasse et de soude $(KO+NaO).C^8H^4O^{10}+8HO$, appelé *sel de Seignette;* il est employé en médecine. On le prépare ordinairement en faisant dissoudre, dans l'eau bouillante, 1 partie de carbonate de soude cristallisé et 1 ½ partie de crème de tartre; ce sel forme de gros cristaux prismatiques.

Tous les tartrates dissous dans l'eau exercent la rotation à droite; mais le tartrate de chaux, dissous dans l'acide chlorhydrique, exerce la rotation à gauche.

Émétique, $(KO+Sb^2O^3).C^8H^4O^{10}+2HO$.

§ 1500. L'émétique, l'un de nos médicaments les plus précieux, est un tartrate double de potasse et d'oxyde d'antimoine; sa formule est $(KO+Sb^2O^3).C^8H^4O^{10}+2HO$. On le prépare en faisant bouillir dans 5 ou 6 parties d'eau, parties égales d'oxyde d'antimoine et de crème de tartre On peut remplacer l'oxyde d'antimoine par le verre d'antimoine, l'oxychlorure, ou le sous-sulfate. La dissolution chaude, filtrée, abandonne des cristaux incolores, qui se dissolvent dans 2 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau froide. Chauffés à 100°, ces cristaux abandonnent leurs 2 éq. d'eau de cristallisation; mais si on les porte jusqu'à 228°, ils en perdent encore 2 éq., et le produit qui reste $(KO+Sb^2O^3).C^8H^2O^8$ ne présente plus la formule des tartrates; néanmoins, si on le redissout dans l'eau, il reproduit, par la cristallisation, le sel primitif, l'émétique.

Les acides décomposent les dissolutions d'émétique; il s'en sépare du bitartrate de potasse et un sel basique d'oxyde d'antimoine. Les alcalis et les terres alcalines les décomposent également, mais le précipité ne se forme souvent qu'après quelque temps; c'est ce qui arrive pour la potasse et la soude. Si l'on emploie un excès de ces bases, il ne se forme pas de précipité parce que l'oxyde d'antimoine reste en dissolution dans la liqueur alcaline. L'ammoniaque et l'eau de chaux donnent immédiatement un précipité.

L'hydrogène sulfuré décompose la solution d'émétique; il se forme un précipité orangé de sulfure d'antimoine. L'émétique se décompose par la chaleur; calciné en vase clos, il donne un résidu d'antimoniure de potassium (§ 1017); dans l'appareil de Marsh, il donne des taches antimoniales très-abondantes (§ 1016).

Si l'on dissout, dans de l'eau bouillante, 9 parties d'émétique et

4 parties d'acide tartrique, qu'on évapore la dissolution à une douce chaleur, et qu'on l'abandonne ensuite à elle-même, il s'en sépare d'abord des cristaux d'émétique; puis, en continuant l'évaporation, il se dépose une combinaison cristalline, efflorescente à l'air, et très-soluble dans l'eau; elle a pour formule $(KO+Sb^2O^3).2C^8H^4O^{10}+7HO$ et présente la formule des tartrates neutres. L'émétique peut se combiner également à 3 éq. de bitartrate de potasse; on obtient cette combinaison en dissolvant ensemble 10 parties d'émétique et 15 parties de crème de tartre.

Enfin, en versant, dans une dissolution d'émétique, de l'azotate d'argent ou de l'acétate de plomb, on obtient des précipités qui sont des espèces d'émétiques, dans lesquels les oxydes d'argent ou de plomb remplacent la potasse. Les formules de ces combinaisons sont $(AgO+Sb^2O^3).C^8H^4O^{10}$, $(PbO+Sb^2O^3).C^8H^4O^{10}$, etc., etc.; comme l'émétique, elles perdent, à une haute température, 2 éq. d'eau.

Modifications que l'acide tartrique subit par la chaleur.

§ 1501. L'acide tartrique cristallisé $C^8H^4O^{10}+2HO$, chauffé à 170° dans un bain d'huile, perd successivement de l'eau, et subit des modifications analogues à celles qu'éprouve l'acide phosphorique trihydrique sous l'influence de la chaleur.

La première de ces modifications, à laquelle on a donné le nom d'*acide tartralique*, a pour formule $C^8H^4O^{10}+\frac{3}{2}HO$. Cet acide diffère de l'acide tartrique ordinaire, en ce qu'il est incristallisable, et forme avec la chaux un sel très-soluble dans l'eau, tandis que le tartrate de chaux est insoluble. Les sels qu'il forme avec les diverses bases ne renferment pas 2 éq. de base comme les tartrates, mais seulement $\frac{3}{2}$ éq. correspondants aux $\frac{3}{2}$ éq. d'eau qui restent dans l'acide.

L'acide tartralique, exposé plus longtemps à la température de 170°, perd encore $\frac{1}{2}$ éq. d'eau, et se transforme en une nouvelle modification, l'*acide tartrélique* $C^8H^4O^{10}+HO$.

L'acide tartrélique est incristallisable; il prend 1 seul éq. de base pour former des sels neutres, et produit avec la chaux un sel visqueux complétement insoluble dans l'eau.

Enfin, si l'on chauffe rapidement l'acide tartrique jusqu'à 180°, il fond d'abord, se boursoufle, perd 12 pour 100 d'eau, et se solidifie de nouveau. La matière que l'on obtient ainsi présente la formule $C^8H^4O^{10}$; elle est devenue insoluble dans l'eau, et l'on peut facilement la séparer, par des lavages à l'eau froide, des parties qui n'ont

pas encore subi cette dernière transformation. On a donné à cette matière le nom d'*acide tartrique anhydre*, parce qu'elle présente la composition de cet acide dans les tartrates anhydres. Elle est également insoluble dans l'alcool et dans l'éther; mais, au contact de l'eau, elle se transforme, successivement, dans les modifications précédentes de l'acide tartrique, et, enfin, en acide tartrique ordinaire; au contact de l'eau bouillante et des bases, la transformation est très-rapide.

§ 1502. En chauffant l'acide tartrique jusqu'à distillation, on lui fait subir une décomposition qui donne naissance à deux nouveaux acides pyrogénés, auxquels on a donné les noms d'*acide pyroracémique* et d'*acide pyrotartrique*.

L'acide pyroracémique se forme principalement quand on distille rapidement l'acide tartrique à une température de 220°. Le produit, soumis à une seconde distillation, donne une liqueur très-acide, formée par un mélange d'acide pyroracémique et d'acide acétique. On sature cette liqueur par du carbonate de plomb, il se forme de l'acétate de plomb soluble, et du pyroracémate de plomb qui reste sous forme d'un précipité insoluble. On lave rapidement ce précipité à l'eau froide, on le met en suspension dans l'eau, et on le décompose par un courant de gaz acide sulfhydrique. La dissolution acide, évaporée, se réduit à l'état sirupeux, mais ne cristallise pas. L'acide pyroracémique forme un grand nombre de sels; le pyroracémate de potasse est déliquescent; celui de soude cristallise facilement; les sels de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau. Le pyroracémate d'argent s'obtient par double décomposition, et se sépare en petites paillettes cristallines; sa formule est $AgO.C^6H^3O^5$. La formule de l'acide pyroracémique anhydre, tel qu'il existe dans les sels secs, est donc $C^6H^3O^5$. Le nom que l'on a donné à cet acide est très-impropre, car il semble rappeler que l'acide pyroracémique est un produit pyrogéné spécial de l'acide racémique dont nous allons parler.

Si l'on porte rapidement l'acide tartrique jusque vers 300°, les produits de sa décomposition sont différents de ceux que nous venons d'indiquer; on obtient dans le récipient un liquide brun, que l'on soumet à une seconde distillation. On recueille à part les premiers produits, et l'on change le récipient lorsque la matière est devenue sirupeuse dans la cornue. Le liquide qui distille alors se prend en masse cristalline, sous le récipient de la machine pneumatique. On exprime les cristaux entre plusieurs doubles de papier joseph, pour les débarrasser des matières empyreumatiques adhérentes, on les redissout dans l'eau, et, après avoir décoloré la dis-

solution, par ébullition avec une petite quantité de noir animal, on la soumet à une nouvelle évaporation, qui donne des cristaux d'*acide pyrotartrique* pur. On obtient une proportion beaucoup plus considérable d'acide pyrotartrique, si l'on soumet à l'action de la chaleur un mélange intime d'acide tartrique et de mousse de platine, ou même de pierre ponce pulvérisée. La présence de ces dernières substances facilite la décomposition, et celle-ci s'effectue à une température plus basse. L'acide pyrotartrique fond vers 100° et distille à 180°; mais une portion se décompose. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses dissolutions ne précipitent pas par l'eau de baryte ou de chaux. L'acide pyrotartrique est, probablement, un acide monobasique, dont la formule, dans les sels anhydres, est $C^5H^3O^3$.

Acide paratartrique, racémique ou uvique, $C^8H^4O^{10}.2HO+HO$.

§ 1503. L'acide auquel on a donné ces divers noms, reste en très-petite quantité dans les eaux mères de la préparation de l'acide tartrique. Nous lui conserverons la seule dénomination d'*acide racémique*. L'acide racémique, desséché, a exactement la même composition que l'acide tartrique, et les sels qu'il forme avec les différentes bases possèdent également des compositions identiques à celles des tartrates correspondants; ces deux acides présentent un des exemples les plus remarquables de l'isomérie; mais l'acide racémique cristallisé renferme 1 éq. d'eau de plus que l'acide tartrique; cette eau est facilement chassée par la chaleur. L'acide racémique diffère de l'acide tartrique par la forme cristalline et la solubilité de ces sels; il en diffère également par ses propriétés physiques, notamment par l'absence de toute action rotatoire sur le plan de polarisation. Mais on verra tout à l'heure que cette neutralité tient à ce qu'il est la réunion, en poids égaux, de deux acides, dont l'un est l'acide tartrique lui-même, et l'autre un acide qui n'en diffère que par une opposition d'hémiédrie dans les formes cristallines, et par un pouvoir rotatoire identiquement égal, mais de sens opposé. Toutefois, pour le moment, nous continuerons à décrire les propriétés de l'acide racémique, comme s'il était simple, afin de nous conformer au langage reçu.

L'acide racémique est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide tartrique; comme il ne se dissout que dans 5,7 parties d'eau froide, on le sépare facilement de ce dernier acide par cristallisation. Les deux acides se distinguent surtout nettement par la ma-

nière dont ils se comportent avec l'eau de chaux; ainsi, l'acide tartrique ne forme pas, immédiatement, de précipité dans l'eau de chaux, et ce n'est qu'après quelque temps qu'il se dépose un précipité cristallin, tandis que l'acide racémique y produit instantanément un précipité blanc. Si l'on dissout séparément, dans de l'acide chlorhydrique faible, du tartrate et du racémate de chaux, et que l'on sature avec précaution les deux liqueurs par l'ammoniaque, le racémate de chaux se précipite immédiatement en une poudre cristalline opaque; le tartrate de chaux ne se dépose, au contraire, que lentement, et sous forme de petits cristaux transparents.

L'acide racémique est un acide bibasique comme l'acide tartrique; avec la potasse, il forme 2 sels : l'un $(KO+HO).C^8H^4O^{10}$ correspond à la crème de tartre, et est encore moins soluble que ce tartrate; l'autre $2KO.C^8H^4O^{10}$ est très-soluble.

L'ammoniaque donne les deux sels : $(AzH^3.HO+HO).C^8H^4O^{10}$ qui ne se dissout que dans 100 parties d'eau, et $2(AzH^3.HO).C^8H^4O^{10}$ qui est très-soluble et donne de beaux cristaux.

Le sel de soude $(NaO+HO).C^8H^4O^{10}+2HO$ se dissout dans 12 parties d'eau; le sel $2NaO.C^8H^4O^{10}$ est beaucoup plus soluble.

L'acide racémique, de même que l'acide tartrique, forme des sels doubles cristallisables; il donne, avec la potasse et la soude, un racémate double qui présente la même composition que le sel de Seignette, mais en diffère par la forme cristalline et la solubilité.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide racémique paraît donner les mêmes modifications que l'acide tartrique, et des acides pyrogénés identiques à ceux que produit ce dernier acide.

Acides tartriques droit et gauche.

§ 1504. Lorsqu'on forme des racémates neutres de soude, de potasse, d'ammoniaque, ou encore un racémate double de potasse et d'antimoine, les solutions qu'on en obtient n'exercent aucun pouvoir rotatoire. Si on laisse l'évaporation s'opérer spontanément, les cristaux progressivement précipités sont, dans chacune, identiques entre eux pour la forme, et pour toutes les autres propriétés physiques. Rien ne les distingue les uns des autres que leur grosseur.

Il en est autrement quand on forme les racémates doubles de soude et d'ammoniaque, ou de soude et de potasse. Les solutions se présentent encore dépourvues de pouvoir rotatoire; mais les cristaux qui se déposent de chacune, sont de deux sortes, qui se distinguent l'une de l'autre par des facettes hémiédriques de sens opposés. Si on les sépare d'après ce caractère, et qu'on dissolve de nouveau

ceux de chaque sorte à part, on obtient deux solutions douées de pouvoirs rotatoires égaux et inverses ; de sorte que si on les mêle ensemble, à dosage égal, on reproduit un système dont le pouvoir rotatoire résultant est nul, comme l'était celui de la solution primitive avant la séparation.

Un seul triage, ainsi effectué manuellement, n'est jamais rigoureusement exact ; mais on le rend tel en redissolvant chaque sorte de cristaux à part, et rejetant les premiers qui se déposent. Ceux que l'on obtient ensuite se forment généralement isolés, et d'une seule sorte, ce qui achève de compléter la séparation.

L'acide propre à chaque sorte de cristaux s'extrait de ses sels, comme l'acide tartrique des tartrates. L'un de ces acides exerce la rotation vers la droite, comme l'acide tartrique, et avec les mêmes caractères spéciaux de dispersion. Sa composition chimique est la même ; il se comporte encore exactement comme lui en présence de l'acide borique et des bases alcalines ; il donne des cristaux exactement de même forme ; enfin, jusqu'à présent, rien ne peut le faire distinguer de l'acide tartrique ordinaire ; nous lui donnerons le nom d'*acide tartrique droit*.

L'autre acide, tiré des cristaux de forme contraire au précédent, est identique avec l'acide tartrique pour sa composition pondérale, mais il en est exactement l'inverse quant aux propriétés rotatoires. Elles s'exercent vers la gauche, comme celles de l'acide tartrique vers la droite, avec la même énergie, les mêmes lois de dispersion, et en manifestant des affections pareilles quand on le met en présence des mêmes corps. On l'a nommé *acide tartrique gauche*. Il cristallise sous la même forme que l'acide tartrique, sauf que ses cristaux portent des facettes hémiédriques de sens opposé.

Les acides tartriques droit et gauche étant dissous ensemble à poids égaux, se combinent immédiatement et reforment de l'acide racémique. La solution mixte redevient neutre à la lumière polarisée, et les cristaux qui s'en déposent ne présentent plus aucun caractère extérieur qui les distingue entre eux. La dissymétrie individuelle des deux composants a disparu dans leur réunion ; ils sont identiques à ceux de l'acide racémique qui n'a pas été décomposé.

§ 1504 *bis*. Au reste, on a réussi, dans ces derniers temps, à transformer artificiellement l'acide tartrique ordinaire en acide racémique. Voici dans quelles circonstances : on chauffe pendant 5 ou 6 heures du tartrate de cinchonine à une température de 170°. La cinchonine se décompose ; l'acide tartrique se modifie, et se transforme, partiellement, en acide racémique et en une autre modification de l'acide tartrique que nous appellerons *acide tartrique*

inactif. On traite, à diverses reprises, par l'eau bouillante, la masse résineuse noire qui reste après l'action de la chaleur, et l'on ajoute à la liqueur refroidie du chlorure de calcium en excès, qui précipite immédiatement tout l'acide racémique à l'état de racémate de chaux, d'où il est facile d'extraire l'acide racémique. Après la séparation du racémate de chaux, la liqueur laisse déposer, en 24 heures, une nouvelle cristallisation, qui est du tartrate de chaux inactif pur, duquel il est facile d'extraire l'acide tartrique inactif.

Le rôle principal de la cinchonine, dans cette opération, est de donner un peu de stabilité à l'acide tartrique, et de lui permettre de supporter, sans se détruire, une température qui l'altérerait rapidement s'il était libre.

L'acide racémique, ainsi obtenu artificiellement, est complétement identique, pour toutes ses propriétés physiques et chimiques, avec l'acide racémique naturel. Il possède surtout ce caractère si important, d'être résoluble en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche, lesquels montrent des pouvoirs rotatoires égaux et de sens opposés dans leurs combinaisons avec les bases.

L'acide tartrique inactif que l'on obtient dans la même opération cristallise parfaitement, et il donne des sels qui, par la beauté de leurs formes, ne le cèdent ni aux tartrates, ni aux racémates. L'acide tartrique inactif se distingue de l'acide tartrique ordinaire en ce qu'il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; il se distingue de l'acide racémique en ce qu'il n'est pas résoluble, dans les mêmes circonstances que ce dernier, en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche. L'acide tartrique inactif est d'ailleurs évidemment le résultat d'une transformation de l'acide racémique, car on l'obtient, immédiatement, quand on expose pendant plusieurs heures le racémate de cinchonine à une température élevée.

Nous connaissons donc aujourd'hui quatre acides tartriques : l'acide droit, l'acide gauche, la combinaison des deux ou le racémique, et l'inactif, qui n'est ni droit ni gauche, ni formé de la combinaison du droit et du gauche.

Tannins.

§ 1505. On donne le nom de *tannins* à plusieurs substances, probablement de composition différente, qui jouissent de la propriété de former des combinaisons insolubles avec l'albumine, le gluten, la gélatine, la fibrine, les tissus animaux en général, l'épiderme et la peau des animaux. Ces combinaisons sont imputrescibles, et inal-

térables par l'eau; c'est sur ces propriétés qu'est fondé le tannage des peaux, dont nous nous occuperons à la fin de ce cours. Les tannins existent dans presque tous les végétaux, dans l'écorce des arbres, dans leurs feuilles, dans les pepins des fruits; le chêne, le marronnier d'Inde, l'orme, le saule, en contiennent des proportions notables, mais c'est surtout dans la noix de galle, espèce d'excroissance qui se forme sur les feuilles du chêne, à l'endroit où elles sont piquées par un certain insecte, que le tannin se concentre en très-grande quantité. Le tannin de la noix de galle ou *acide quercitannique* est le seul qui ait été étudié jusqu'ici avec le soin convevable; c'est aussi le seul dont nous nous occuperons.

Pour extraire ce tannin, on réduit la noix de galle en poudre fine, et on la place dans une allonge (fig. 683), dont le col a été préalablement bouché par un tampon de coton; on tasse fortement la poudre, et on verse dessus de l'éther ordinaire du commerce, c'est-à-dire de l'éther aqueux et renfermant un peu d'alcool. On bouche l'allonge et on la dispose sur une carafe comme le montre la figure. L'éther filtre lentement à travers la noix de galle; le tannin que celle-ci renferme se dissout dans l'eau abandonnée par l'éther; une très-petite portion se dissout dans l'éther lui-même. Le liquide qui tombe dans la carafe se divise en deux couches : la couche inférieure, d'une consistance sirupeuse et d'une couleur ambrée, est une dissolution aqueuse très-concentrée de tannin; la couche supérieure est de l'éther renfermant en dissolution un peu de tannin et quelques autres substances de la noix de galle. On reverse cet éther de nouveau sur la noix de galle pour lui enlever une nouvelle quantité de tannin. La dissolution aqueuse de tannin est agitée à plusieurs reprises avec de l'éther pur, puis évaporée sous le récipient de la machine pneumatique; il reste une masse spongieuse, sans apparence de cristallisation, ordinairement un peu jaunâtre, et qui est le tannin dans son plus grand état de pureté connu. C'est une matière spongieuse, brillante, très-légère, ordinairement jaunâtre, mais que l'on obtient cependant quelquefois parfaitement blanche. Elle se dissout en grande quantité dans l'eau et lui communique une saveur fortement astringente; elle rougit le tournesol et décompose les carbonates; aussi lui donne-t-on souvent le nom d'*acide tannique*. Le tannin forme des combinaisons avec les bases, et précipite la plupart des dissolutions métalliques; ces précipités ont souvent des couleurs caractéristiques, ce qui a

Fig. 683.



fait employer le tannin et l'infusion de noix de galle comme réactifs pour distinguer divers métaux les uns des autres. La composition du tannin desséché à 120° correspond à la formule $C^{40}H^{18}O^{26}$.

L'acide tannique, chauffé avec une dissolution faible d'acide sulfurique, se dédouble en acide gallique et en sucre. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{40}H^{18}O^{26}+10HO=2(C^{14}H^{6}O^{10})+C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Le tannin donne un précipité d'un bleu très-foncé dans les sels de sesquioxyde de fer ; ce composé est très-important, car c'est le principe colorant de notre encre à écrire ordinaire. Pour préparer cette encre on fait bouillir, pendant 3 heures, 1 ½ partie de noix de galle pulvérisée avec quinze parties d'eau, en remplaçant l'eau qui s'évapore ; on filtre la liqueur, on y ajoute 2 parties de gomme, puis 1 partie de sulfate de protoxyde de fer, et souvent un peu de sulfate de cuivre dissous dans une petite quantité d'eau. On agite fréquemment le mélange et on l'abandonne dans des vases découverts, afin que le protoxyde de fer puisse absorber l'oxygène de l'air et se changer en sesquioxyde. La liqueur, qui était brune au commencement, se fonce successivement et devient noir bleu. On arrête l'oxydation lorsque l'on trouve la nuance convenable, on renferme alors l'encre dans des bouteilles que l'on bouche hermétiquement. L'encre, au moment où l'on s'en sert, contient encore beaucoup de protoxyde de fer ; les traits qu'elle laisse sur le papier sont d'abord pâles, mais ils se foncent avec le temps en absorbant l'oxygène nécessaire pour opérer la suroxydation du fer.

Le tannin précipite complétement de leurs dissolutions la gélatine et les substances albuminoïdes. Les membranes animales et la peau, plongées dans une dissolution de tannin, finissent par enlever complétement cette substance qui se fixe sur la membrane ; celle-ci devient ainsi inaltérable et imputrescible. Nous verrons plus loin que le tannage des peaux est fondé sur ce principe.

Le tannin se combine également avec la plupart des acides minéraux et forme des composés mal définis, solubles dans l'eau pure, mais très-peu dans un excès d'acide.

Acide gallique, $C^{7}H^{2}O^{5}.HO$.

§ 1506. L'acide gallique se prépare toujours au moyen du tannin ou de la noix de galle ; mais on peut employer divers procédés :

1° On fait agir sur le tannin de l'acide sulfurique ou de l'acide

chlorhydrique étendus de 8 à 10 fois leur volume d'eau ; on fait bouillir le mélange pendant environ 12 heures, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore; le tannin se change ainsi presque complétement en acide gallique, et la plus grande partie de ce dernier acide cristallise pendant le refroidissement de la liqueur.

2° On épuise par de l'eau froide des noix de galle bien pulvérisées, on concentre par évaporation les liqueurs filtrées, et on les sature exactement avec de la potasse caustique. On verse dans la liqueur refroidie de l'acide chlorhydrique qui donne naissance à un dépôt de cristaux bruns d'acide gallique impur. On dissout ces cristaux dans l'eau bouillante; on laisse pendant quelque temps la dissolution chaude en contact avec du noir animal qui s'empare de la matière colorante, et l'on abandonne au refroidissement les liqueurs filtrées; l'acide gallique cristallise alors à l'état de pureté.

3° Le procédé que l'on emploie ordinairement pour préparer l'acide gallique, est fondé sur une fermentation particulière et spontanée, qu'éprouve l'infusion de noix de galle, et par laquelle son tannin se change en acide gallique. On abandonne pendant plusieurs mois, dans une terrine, de la noix de galle pulvérisée et humectée d'eau, à une température de 20 à 30° ; la matière se recouvre de petits cristaux blanchâtres d'acide gallique. A la fin, on laisse dessécher la matière, on la traite par l'alcool bouillant qui ne dissout que l'acide gallique et en abandonne la plus grande partie par le refroidissement. Si l'on remplace la noix de galle par un extrait de noix de galle, la transformation du tannin se fait de même, quoique plus lentement ; mais, si l'on emploie une dissolution de tannin pur, la transformation n'a plus lieu. On est naturellement conduit à en conclure qu'il existe dans la noix de galle des substances qui déterminent la transformation du tannin en acide gallique; celles-ci agissent d'ailleurs à la manière des ferments, car on arrête la transformation par toutes les matières qui détruisent le ferment de la levure. La présence de l'air ne paraît d'ailleurs pas nécessaire, car la fermentation gallique d'un extrait de noix de galle a lieu, même dans un vase hermétiquement fermé.

L'acide gallique cristallise, par le refroidissement d'une dissolution aqueuse, en longues aiguilles soyeuses, quelquefois parfaitement blanches, le plus souvent légèrement jaunâtres. Il se dépose en cristaux prismatiques plus volumineux, d'une dissolution alcoolique ou éthérée. Il exige pour se dissoudre 100 parties d'eau froide, mais seulement 3 parties d'eau bouillante. Il ne précipite pas la

gélatine et ne se fixe pas sur les membranes animales; ce qui fournit un moyen commode pour le séparer du tannin.

L'acide gallique cristallisé a pour formule $C^7H^3O^5.HO$; il perd 1 éq. d'eau à 100°. Cet acide forme un grand nombre de sels, mais dont la constitution n'a pas encore été suffisamment étudiée jusqu'ici; aussi les chimistes ne s'accordent-ils pas encore sur la formule qu'il convient d'adopter pour l'acide gallique anhydre.

En versant, goutte à goutte, jusqu'à parfaite saturation, une dissolution alcoolique de potasse dans une dissolution alcoolique d'acide gallique, il se dépose des flocons blancs d'un sel qui a pour formule $KO.3(C^7H^3O^5)$. Un excès de potasse décompose l'acide gallique.

Lorsqu'on sature exactement par de l'ammoniaque une dissolution d'acide gallique, on obtient par évaporation un sel dont la composition correspond à la formule $(AzH^3.HO).2C^7H^3O^5+HO$. Si l'on n'ajoute que la moitié de l'ammoniaque nécessaire à la saturation, on obtient une combinaison peu soluble à froid, qui correspond à la formule $(AzH^3.HO).C^7HO^3+C^7H^3O^5$.

Le gallate de plomb, qui se précipite quand on verse une dissolution d'acide gallique dans une solution bouillante d'acétate de plomb en excès, forme des flocons blancs, lesquels se changent par la chaleur en grains cristallins jaunâtres dont la composition correspond à la formule $2PbO.C^7HO^3$.

Nous trouvons donc fréquemment dans les gallates, que l'acide en combinaison avec la base présente la formule C^7HO^3, ce qui semble indiquer que telle est la composition de l'acide gallique anhydre, et que l'acide gallique cristallisé doit être écrit $C^7HO^3.2HO+HO$; l'un des équivalents d'eau étant de l'eau de cristallisation, et les deux autres de l'eau basique.

La dissolution aqueuse d'acide gallique se conserve sans altération dans des vases parfaitement fermés; mais à l'air elle s'altère promptement, brunit et se couvre de moisissures. L'acide gallique se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré; il se forme une liqueur rouge, qui, versée dans de l'eau froide, donne un précipité cristallin rouge ayant pour formule $C^7H^2O^4$; ce nouveau composé ne diffère de l'acide gallique cristallisé que par la perte de 2 éq. d'eau.

La dissolution d'acide gallique colore en bleu foncé les sels de sesquioxyde de fer; lorsque les liqueurs sont concentrées, il se forme un précipité de la même couleur. L'acide gallique précipite plusieurs métaux de leurs dissolutions, notamment l'argent et l'or; cette réduction se fait surtout facilement sous l'influence de la lumière solaire.

§ 1507. Si l'on chauffe, au bain d'huile, de l'acide gallique dans une cornue de verre, il perd d'abord 1 éq. d'eau, puis il fond; et, si l'on porte la température jusqu'à 185°, et qu'on la maintienne ensuite pendant longtemps stationnaire à ce point, il se dégage de l'acide carbonique; et un acide pyrogéné, l'*acide pyrogallique* $C^6H^3O^3$, se sublime en paillettes cristallines blanches; il ne reste à la fin dans la cornue qu'un faible résidu brun. La réaction qui donne naissance à l'acide pyrogallique est exprimée par l'équation suivante :

$$C^7H^3O^5 = CO^2 + C^6H^3O^3.$$

Si l'on porte, au contraire, rapidement la température jusqu'à 240 ou 250°, il se dégage à la fois de l'eau et de l'acide carbonique, une petite quantité d'acide pyrogallique se sublime encore, mais la plus grande partie de l'acide gallique se transforme en une matière brune qui reste dans la cornue. Cette matière ressemble beaucoup, par son aspect et ses propriétés chimiques, aux acides humique et ulmique (§ 1356); elle est insoluble dans l'eau, se dissout dans les liqueurs alcalines et forme des dissolutions brunes, dont les acides précipitent la matière primitive inaltérée. On a donné à cette substance le nom d'*acide métagallique;* sa composition correspond à la formule $C^6H^2O^2$, et la réaction par laquelle elle dérive de l'acide gallique est exprimée par l'équation

$$C^7H^3O^5 = C^6H^2O^2 + CO^2 + HO.$$

On peut préparer l'acide pyrogallique en chauffant, avec précaution, de la noix de galle pulvérisée, ou mieux son extrait évaporé, dans une terrine recouverte d'un cône en carton; les cristaux d'acide pyrogallique se subliment sur les parois de ce cône. L'acide pyrogallique est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 125°, se sublime vers 210° et se décompose à 250° en eau et en acide métagallique : il colore en bleu foncé les sels de protoxyde de fer, et en rouge intense ceux de sesquioxyde. C'est un réactif précieux pour absorber l'oxygène dans les mélanges gazeux (§ 1285).

Acide ellagique, $C^{14}H^2O^7.HO$.

§ 1508. L'extrait de noix de galle, abondonné pendant longtemps au contact de l'air, renferme, outre l'acide gallique, un autre acide, insoluble dans l'eau, et auquel on a donné le nom d'*acide ellagique.* On extrait ce dernier acide du dépôt qui se forme au fond du vase; on traite ce dépôt par l'eau bouillante qui dissout l'acide gallique,

puis par une dissolution de potasse qui dissout l'acide ellagique à l'état d'ellagate de potasse. La liqueur alcaline, évaporée, abandonne ce dernier sel sous forme de petites paillettes cristallines, insolubles dans l'eau pure, mais se dissolvant facilement dans une liqueur alcaline. Les acides en séparent l'acide ellagique sous forme d'une poudre légèrement jaunâtre.

L'acide ellagique est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, sa composition correspond à la formule $C^{14}H^{5}O^{10}$; il perd 2 éq. d'eau à 120°; sa formule est donc alors $C^{14}H^{3}O^{8}$. La formule de l'acide ellagique en combinaison avec les bases est $C^{14}H^{2}O^{7}$; celle de l'acide desséché est donc $C^{14}H^{2}O^{7}.HO$, et celle de l'acide hydraté $C^{14}H^{2}O^{7}.HO+2HO$.

L'acide ellagique a été rencontré également dans l'économie animale, où il forme quelquefois des concrétions connues sous le nom de *bézoards*.

Acide méconique, $C^{14}HO^{11}.3HO$.

§ 1509. L'acide méconique s'extrait de l'opium. Lorsqu'on verse du chlorure de calcium dans une infusion d'opium, il se forme un précipité de méconate de chaux impur, qu'on lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool. On le traite ensuite par 20 parties d'eau chaude, auxquelles on ajoute 3 parties d'acide chlorhydrique; la liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, du méconate acide de chaux. On fait digérer ce sel avec la même quantité d'eau acidulée chaude, et, par le refroidissement, l'acide méconique se sépare isolé. Il est cependant nécessaire, ordinairement, de répéter cette opération encore une ou deux fois pour obtenir l'acide entièrement privé de chaux. On peut aussi combiner l'acide méconique impur avec la potasse, purifier le méconate de potasse par cristallisation, et le décomposer par l'acide chlorhydrique.

L'acide méconique se dissout dans 4 parties d'eau bouillante, il se dépose presque entièrement, pendant le refroidissement, sous forme de paillettes cristallines, blanches et nacrées. Il se décompose quand on le fait bouillir longtemps avec de l'eau, surtout en présence de l'acide chlorhydrique; de l'acide carbonique se dégage, et il se forme un nouvel acide, l'*acide coménique*. Il se détruit également au contact des lessives alcalines, en donnant des produits complexes.

La composition de l'acide méconique cristallisé est représentée par $C^{14}H^{10}O^{20}$; mais cette formule doit être écrite $C^{14}HO^{11}.3HO+6HO$; les 6 éq. d'eau de cristallisation se dégageant à 100°; et les 3 éq. d'eau

basique peuvent être remplacés, totalement ou en partie, par des bases. On a, en effet, obtenu les trois méconates de potasse

$$3KO.C^{14}HO^{11},\quad (2KO+HO).C^{14}HO^{11},\quad (KO+2HO).C^{14}HO^{11}.$$

En versant de l'azotate d'argent dans une dissolution de méconate d'ammoniaque, on obtient un précipité jaune qui a pour formule

$$3AgO.C^{14}HO^{11}.$$

L'acide méconique présente donc tous les caractères d'un acide tribasique. Il donne une belle coloration rouge avec les sels de sesquioxyde de fer.

§ 1510. En faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide méconique avec de l'eau acidulée, on le change en acide coménique et il se dégage de l'acide carbonique. La formule de l'acide coménique est $C^{12}H^2O^8.2HO$; les 2 éq. d'eau sont de l'eau basique, car le coménate d'argent a pour formule $2AgO.C^{12}H^2O^8$. L'acide méconique, en se transformant en acide coménique, perd seulement de l'acide carbonique; on a, en effet,

$$C^{14}HO^{11}.3HO=2CO^2+C^{12}H^2O^8.2HO.$$

L'acide coménique se forme aussi, en grande quantité par la distillation sèche de l'acide méconique; mais il est alors mélangé d'un autre acide, l'*acide pyroméconique*, dans lequel l'acide coménique se transforme lui-même quand on le soumet à une nouvelle distillation. Pour obtenir l'acide pyroméconique pur, il faut le soumettre à plusieurs distillations, L'acide cristallisé a pour formule $C^{10}H^3O^5.HO$; celle du pyroméconate de plomb est $PbO.C^{10}H^3O^5$.

L'équation suivante montre comment cet acide dérive de l'acide coménique :

$$C^{12}H^2O^8.2HO=2CO^2+C^{10}H^3O^5.HO.$$

Les acides coménique et pyroméconique colorent en rouge les sels de sesquioxyde de fer.

Acide chélidonique, $C^{14}H^2O^{10}.2HO$.

§ 1511. On trouve dans la grande chélidoine (*chelidonium majus*), plante de la famille des papavéracées, un acide particulier, l'*acide chélidonique*, qui s'y trouve combiné à la chaux, en même temps que les acides malique et fumarique. On exprime le suc de la plante, on le soumet à l'ébullition pour coaguler les substances albumi-

neuses; puis, après y avoir ajouté un peu d'acide azotique, on y verse de l'azotate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le chélidonate de plomb se précipite seul, les acides malique et fumarique restant en dissolution à la faveur de l'excès d'acide azotique. Le chélidonate de plomb est mêlé de chélidonate de chaux; on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on sature par de la chaux la liqueur acide, et on fait cristalliser plusieurs fois le chélidonate de chaux. Ce sel est ensuite décomposé par le carbonate d'ammoniaque, et le chélidonate d'ammoniaque, qui en résulte, par l'acide chlorhydrique; l'acide chélidonique se sépare en longues aiguilles cristallines, pendant le refroidissement de la liqueur.

L'acide chélidonique cristallisé a pour formule $C^{14}H^{2}O^{10}+5HO$; il perd 3 éq. d'eau à 100°. D'après la composition de ses sels on est porté à le regarder comme un acide bibasique.

Acide quinique, $C^{14}H^{11}O^{11}.HO$.

§ 1512. Cet acide se trouve dans les écorces des quinquinas, à l'état de quinate de chaux. On fait bouillir ces écorces avec une eau acidulée par l'acide chlorhydrique, que l'on sature ensuite par de la chaux en excès; les liqueurs filtrées renferment du quinate de chaux que l'on peut faire cristalliser après une évaporation convenable. On purifie ce sel par le noir animal et par plusieurs cristallisations successives. Pour en séparer l'acide quinique, on traite 6 ½ parties de quinate de chaux par 1 partie d'acide sulfurique étendu de 10 parties d'eau; la chaux se sépare à l'état de sulfate de chaux; pour en obtenir la précipitation complète, on ajoute de l'alcool, et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, l'acide quinique cristallise en prismes volumineux. L'acide cristallisé a pour formule $C^{14}H^{11}O^{11}.HO$; celle du quinate d'argent est $AgO.C^{14}H^{11}O^{11}$.

L'acide quinique, soumis à l'action de la chaleur, donne des produits très-complexes : ce sont la benzine, l'acide benzoïque, l'acide phénique et l'acide salicyleux, dont nous parlerons plus loin, ainsi qu'une substance particulière, cristallisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui a reçu le nom d'*hydroquinon;* sa formule est $C^{24}H^{12}O^{8}$. Soumis à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, l'acide quinique donne un produit volatil, le *quinon* dont la formule est $C^{24}H^{8}O^{8}$. Pour obtenir ce produit en quantité un peu considérable, on chauffe légèrement, dans une grande cornue, 100 gr. d'acide quinique, 400 gr. de peroxyde de manganèse et 100 gr. d'acide sulfurique préalablement étendu de la moi-

tié de son poids d'eau. Il se fait un grand boursouflement dans la cornue, et il se condense dans le récipient bien refroidi, un mélange d'acide formique et de quinon. Cette dernière substance cristallise en belles paillettes jaune d'or.

Le quinon se sublime facilement à la manière du camphre; il a une odeur forte et irritante qui rappelle celle de l'iode; il se dissout un peu dans l'eau froide, en plus grande quantité dans l'eau bouillante; mais ses véritables dissolvants sont l'alcool et l'éther. Le chlore agit vivement sur lui, et lui enlève successivement tout son hydrogène, qui est remplacé par une quantité équivalente de chlore; on a séparé ainsi deux produits chlorés cristallisés : le *quinon séchloré* $C^{24}H^{2}Cl^{6}O^{8}$ et le *quinon perchloré* $C^{24}Cl^{8}O^{8}$.

Le quinon donne encore naissance à un grand nombre de produits intéressants, mais leur étude nous entraînerait trop loin.

---

§ 1513. Les végétaux contiennent plusieurs autres acides organiques auxquels on a donné, en général, des noms dérivés de celui de la plante dont il ont été extraits; mais ils ne sont connus jusqu'ici que très-imparfaitement, et plusieurs d'entre eux sont probablement identiques avec quelques-uns de ceux que nous avons décrits. Nous ne nous arrêterons donc pas à les mentionner.

ALCALIS ORGANIQUES.

§ 1514. On connaît aujourd'hui un grand nombre de substances organiques qui se combinent avec les acides à la manière des bases minérales, en formant des composés qui présentent tous les caractères des sels; on leur a donné le nom d'*alcalis organiques* ou d'*alcaloïdes*. Les unes se rencontrent toutes formées dans les végétaux; les autres prennent naissance dans la calcination des matières organiques, ou lorsqu'on les soumet à des réactions appropriées. La plupart des alcaloïdes naturels exercent sur l'économie animale une action vénéneuse extrêmement énergique, et sont comptés parmi les médicaments les plus héroïques; ce caractère leur donne une importance particulière.

Tous les alcalis organiques renferment de l'azote et de l'hydrogène; tous, à l'exception de l'ammoniaque, contiennent du carbone;

la plupart renferment, en outre, de l'oxygène; enfin, dans quelques-uns, on a trouvé du soufre. Ils présentent, tous, cette particularité remarquable, sur laquelle nous avons déjà insisté (§ 513) à l'occasion de l'ammoniaque, de se combiner directement, et sans décomposition, avec les hydracides, en formant des chlorhydrates, iodhydrates, etc., etc., et de fixer, dans tous les sels qu'ils forment avec les oxacides, 1 équivalent d'eau, nécessaire à la constitution du sel, et qui ne peut pas en être chassé sans que la nature de celui-ci soit altérée. Les alcaloïdes, de même que l'ammoniaque, ne sont donc véritablement des bases que lorsqu'ils ont fixé les éléments de 1 éq. d'eau.

Nous nous occuperons d'abord des alcaloïdes qui existent tout formés dans les végétaux, et nous décrirons ensuite quelques-uns des nombreux alcaloïdes artificiels qu'on a réussi à préparer depuis quelque temps, en insistant principalement sur ce qu'il y a de général dans leur mode de préparation et dans leurs propriétés.

On peut diviser les alcaloïdes naturels en 2 classes : alcaloïdes volatils sans décomposition, et alcaloïdes non volatils; chacune de ces classes exige un procédé d'extraction spécial. Pour extraire ceux de la première classe, on distille le liquide qui les contient, avec de la potasse ou de la chaux; ces bases se combinent avec l'acide qui retenait l'alcaloïde, et celui-ci passe à la distillation. La plupart des alcaloïdes non volatils sont très-peu solubles dans l'eau; pour les préparer, on fait bouillir les parties végétales qui les contiennent avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'alcaloïde se dissout à l'état de chlorhydrate; on sature alors la liqueur par un alcali ou par de la chaux, qui précipitent l'alcaloïde. Le dépôt est traité par l'alcool bouillant, qui dissout l'alcaloïde et l'abandonne ensuite en cristaux par refroidissement, ou après évaporation.

ALCALOÏDES NATURELS NON VOLATILS.

Alcaloïdes des quinquinas.

§ 1515. Les écorces de quinquinas contiennent deux alcaloïdes principaux, auxquels elles doivent leur vertu médicinale; ce sont la *quinine* et la *cinchonine*. On distingue dans le commerce trois espèces de quinquinas: le quinquina jaune, le quinquina rouge et le quinquina gris; la quinine domine dans le quinquina jaune; dans le quinquina gris, c'est la cinchonine; le quinquina rouge renferme des proportions à peu près égales de quinine et de cinchonine. On rencontre, en outre, dans les quinquinas, deux autres alcaloïdes

moins importants : la *quinidine* et la *cinchonidine* qui sont isomères de la quinine et de la cinchonine ; mais ceux-ci n'y existent qu'en proportion très-minime.

Quinine, $C^{38}H^{24}Az^{2}O^{4}$.

§ 1516. Pour préparer la quinine on emploie de préférence le quinquina jaune ; on concasse l'écorce, on la fait bouillir avec de l'eau renfermant de 15 à 20 pour 100 d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique ; on filtre la liqueur à travers une toile, et l'on y verse du lait de chaux jusqu'à ce que l'on obtienne une réaction alcaline sur le tournesol. Le dépôt qui se forme renferme la quinine ; on l'exprime dans un sac avec une presse, et l'on traite par de l'alcool bouillant le tourteau qui en résulte. On sépare les trois quarts de l'alcool par la distillation, et l'on ajoute de l'acide sulfurique au résidu jusqu'à ce qu'on obtienne une légère réaction acide persistante. On décolore la liqueur par le noir animal, et on la fait cristalliser ; le sulfate de quinine cristallise le premier, le sulfate de cinchonine reste dans les eaux mères. En décomposant le sulfate de quinine par l'ammoniaque, on obtient la quinine sous forme d'une poudre blanche ; par l'évaporation lente d'une dissolution alcoolique, elle se dépose en petits cristaux prismatiques.

La quinine a une saveur très-amère ; elle exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 250 parties d'eau bouillante ; sa dissolution bleuit le tournesol rouge. L'alcool bouillant en dissout la moitié de son poids ; l'éther en dissout aussi une quantité notable, et fournit ainsi le moyen de la séparer de la cinchonine qui est insoluble dans l'éther. La quinine, cristallisée d'une dissolution aqueuse, a pour formule $C^{38}H^{24}Az^{2}O^{4} + 6HO$; elle perd ces 6 éq. d'eau à 120°. La quinine, dissoute dans l'alcool ou dans l'eau acidulée, exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche ; du moins à la température de 22°, ce pouvoir décroît quand la température s'élève. La quinine forme avec presque tous les acides des sels cristallisables ; son sel le plus important est le sulfate neutre, employé en médecine comme fébrifuge. On connaît deux sulfates de quinine :

1° Le sulfate neutre, qui cristallise en aiguilles fines et soyeuses. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau froide, car il en exige 750 parties, mais il se dissout dans 30 parties d'eau bouillante. Sa formule est $(C^{38}H^{24}Az^{2}O^{4}.HO)\,SO^{3} + 7HO$; il perd son eau de cristallisation par la chaleur. Il exerce la rotation vers la gauche comme l'alcali qui lui sert de base.

2° Le sulfate acide qui se dissout dans 10 ou 12 parties d'eau froide.

Cristallisé à froid, il a pour formule $(C^{38}H^{24}Az^{2}O^{4}.HO).2SO^{3}+8HO$; il abandonne son eau de cristallisation par la chaleur.

Cinchonine, $C^{38}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

§ 1517. La *cinchonine* se prépare, soit en utilisant les eaux mères de la préparation du sulfate de quinine, soit en traitant le quinquina gris par la méthode à l'aide de laquelle on retire la quinine du quinquina jaune. La cinchonine cristallise facilement, et sans eau de cristallisation ; sa formule est $C^{38}H^{24}Az^{2}O^{2}$, formule qui ne diffère de celle de la quinine anhydre qu'en ce qu'elle renferme 2 éq. d'oxygène de moins. La cinchonine est encore moins soluble dans l'eau que la quinine ; elle se dissout aussi en moindre quantité dans l'alcool ; enfin, elle est insoluble dans l'éther. Les sels de cinchonine cristallisent facilement ; ils, sont en général, plus solubles dans l'eau que les sels correspondants de quinine.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur une dissolution concentrée et chaude de chlorhydrate de cinchonine, il se dépose un sel peu soluble, qui, redissous dans l'eau et traité par l'ammoniaque, laisse précipiter de la *cinchonine bichlorée* $C^{38}H^{22}Cl^{2}Az^{2}O^{2}$. Cette substance cristallise en aiguilles, bleuit la teinture du tournesol et forme, avec les acides, des sels cristallisables qui présentent la plus grande analogie avec les sels correspondants produits par la cinchonine ordinaire, et paraissent même isomorphes avec eux. Le brôme transforme de même la cinchonine en *cinchonine bibrômée* $C^{38}H^{22}Br^{2}Az^{2}O^{2}$. Le bichlorhydrate de cinchonine bibrômée $C^{38}H^{22}Br^{2}Az^{2}O^{2}.2HCl$ présente la même composition élémentaire que le bibrômhydrate de cinchonine bichlorée $C^{38}H^{22}Cl^{2}Az^{2}O^{2}.2HBr$; mais ces deux substances diffèrent essentiellement l'une de l'autre ; car, avec la potasse, la première donne de la cinchonine bibrômée, et la seconde fournit de la cinchonine bichlorée.

La cinchonine, dissoute dans l'alcool ou dans l'eau acidulée, exerce le pouvoir rotatoire vers la droite, à l'opposé de la quinine qui l'exerce vers la gauche. Les sels de cinchonine ont aussi le pouvoir vers la droite comme l'alcali qui leur sert de base. Les dérivés chlorés de cet alcali l'exercent également dans le même sens.

Quinicine et cinchonicine.

§ 1517 *bis*. La quinine engagée dans une combinaison saline quelconque, et soumise à l'action de la chaleur, se transforme en un nouvel alcaloïde, la *quinicine*, isomère de la quinine. Pour ob-

tenir une transformation régulière et simple, on ajoute au sulfate de quinine un peu d'eau et d'acide sulfurique, et l'on chauffe pendant 3 ou 4 heures. La matière entre en fusion, et au bout de ce temps elle est entièrement transformée en sulfate de quinicine. La quinicine est presque insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool ; elle dévie à droite le plan de polarisation, tandis que la quinine le dévie à gauche.

Le sulfate de cinchonine, traité de la même manière, se transforme en *sulfate de cinchonicine*, qui dévie le plan de polarisation à droite comme la cinchonine.

Quinidine et cinchonidine.

§ 1518. Ces deux alcaloïdes, qui sont également isomères de la quinine et de la cinchonine, existent en proportion plus ou moins considérable dans les quinquinas du commerce. La quinidine est hydratée, efflorescente et dévie à droite le plan de polarisation. De même que son isomère la quinine, elle donne une coloration verte quand on ajoute du chlore, puis de l'ammoniaque, à ses dissolutions salines. La cinchonidine exerce à gauche son pouvoir rotatoire, et ne possède pas le caractère précité de la coloration verte.

La quinidine et la cinchonidine, soumises à l'action de la chaleur dans les conditions que nous avons indiquées pour la quinine et la cinchonine, se transforment : la première en quinicine, la seconde en cinchonicine.

Ainsi, dans les quinquinas, il existe quatre bases principales : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine. Les deux premières peuvent être transformées, poids pour poids, en une nouvelle base, la quinicine. Les deux autres, dans les mêmes conditions, se transforment en une seconde base, la cinchonicine. La quinine dévie à gauche, la quinidine à droite, et toutes deux considérablement. La quinicine dévie à droite, mais d'une quantité beaucoup plus faible. La cinchonine et la cinchonidine dévient l'une à droite, l'autre à gauche, toutes deux considérablement ; la cinchonicine dévie au contraire très-peu à droite.

Quinoïdine.

§ 1518 *bis*. Les eaux mères de la préparation du sulfate de quinine, après avoir déposé leur sulfate de cinchonine, donnent souvent une certaine quantité de sulfate d'une nouvelle base que l'on a appelée *quinoïdine*. La quinoïdine est toujours un produit d'al-

tération des alcalis des quinquinas. Elle a deux origines distinctes. Elle prend naissance dans le travail de la fabrication du sulfate de quinine, et surtout dans les forêts du nouveau monde lorsque le bûcheron, après avoir enlevé à l'arbre son écorce, expose celle-ci au soleil pour la dessécher. Alors les sels de quiquina et de cinchonine s'altèrent; ils se transforment en matières résineuses et colorantes, qui forment la majeure partie de la quinoïdine du commerce. De sorte que, dans la dessiccation des quinquinas et dans la fabrication du sulfate de quinine, il faudrait éviter, autant que possible, l'action d'une vive lumière. Les alcaloïdes naturels des quinquinas donnent également de la quinoïdine quand on les chauffe à une température supérieure à celle qui détermine leur transformation en quinicine et en cinchonicine.

Cinchovatine, $C^{46}H^{27}Az^2O^3$.

§ 1519. La *cinchovatine* se rencontre principalement dans le quinquina de Jaïn (*cinchona ovata*); on l'extrait de la même manière que la quinine; c'est une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dont elle se dépose en cristaux; sa formule est $C^{46}H^{27}Az^2O^3$.

Alcaloïdes de l'opium.

§ 1520. Lorsqu'on pratique des incisions à la tête du pavot blanc, il en exsude un liquide qui se concrète à l'air en masse racornies brunes; c'est l'*opium*. La plus grande partie de ce produit nous vient de l'Orient, principalement de Smyrne. Les propriétés toxiques de l'opium sont dues à l'existence de plusieurs alcaloïdes, dont les principaux sont la *morphine*, la *narcotine* et la *codéine;* on en extrait quelques autres, moins importantes, et qui n'y existent qu'en petite quantité, savoir : la *thébaïne*, la *narcéine*, la *pseudomorphine*, la *porphyroxine*, et une substance cristalline non azotée, qui ne joue pas le rôle de base, et à laquelle on a donné le nom de *méconine*.

L'opium de première qualité renferme jusqu'à 10 pour 100 de morphine, et 5 pour 100 de narcotine.

Morphine, $C^{34}H^{18}AzO^6$.

§ 1521. Pour extraire la morphine, on coupe l'opium en tranches minces que l'on fait macérer pendant quelque temps avec de l'eau. Lorsque la matière s'est ramollie, on l'écrase avec une grande quantité d'eau; on exprime la pâte dans des sacs à l'aide d'une

presse, et l'on soumet le tourteau à un second traitement semblable. Le liquide qui provient de ces traitements, est évaporé jusqu'à consistance d'extrait; on reprend par une petite dose d'eau, qui dissout les sels de morphine, et laisse la plus grande quantité de la narcotine mêlée à une matière brune. On détermine, par un essai fait sur une petite portion de la liqueur, la quantité d'ammoniaque nécessaire pour précipiter exactement la matière, mais on ne verse dans la liqueur totale que le tiers de cette quantité d'ammoniaque, et il se précipite de la morphine impure, entraînant la presque totalité de la matière colorante. En ajoutant ensuite le reste de l'ammoniaque, il se précipite de la morphine presque pure, que l'on traite par de l'alcool affaibli, marquant 20° à l'aréomètre de Baumé; cet alcool ne dissout pas sensiblement de morphine, mais il enlève presque complétement la matière résineuse qui la salit. On traite ensuite le résidu par de l'alcool à 35° B. bouillant, qui dissout la morphine et en laisse déposer la plus grande partie pendant son refroidissement. On sépare les $\frac{3}{4}$ de l'alcool par la distillation, et le résidu abandonne le reste de la morphine.

Pour obtenir cette base complétement pure, il est convenable de la redissoudre dans de l'acide chlorhydrique faible, de faire cristalliser le chlorhydrate, et de décomposer, de nouveau, ce sel par l'ammoniaque.

La morphine cristallise facilement; ses cristaux ont pour formule $C^{34}H^{18}AzO^{6}+2HO$, ils perdent facilement ces 2 éq. d'eau par la chaleur, et peuvent ensuite être chauffés jusqu'à 300° sans se décomposer. L'eau froide dissout environ $\frac{1}{1000}$ de morphine, et l'eau chaude à peu près le double; la dissolution bleuit le tournesol rouge. L'alcool faible à 20° B. ne dissout que très-peu de morphine; l'alcool à 35° B., et bouillant, en dissout $\frac{1}{30}$ de son poids, mais la plus grande partie de la morphine cristallise par le refroidissement. L'éther ne dissout que des traces de morphine. Une dissolution concentrée de potasse caustique dissout la morphine sans l'altérer; ce moyen permet de séparer très-exactement cette base de la narcotine, qui ne se dissout pas dans les lessives alcalines. La morphine, dissoute dans l'eau acidulée, exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche, de même que ses sels.

La morphine forme avec les acides des sels cristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther. Le chlorhydrate de morphine, qui est le plus important à cause de son emploi en médecine, cristallise en houppes soyeuses; il se dissout dans 1 partie d'eau bouillante et dans 20 parties d'eau froide; sa formule est $C^{34}H^{18}AzO^{6}.HCl+6HO$.

Le sulfate de morphine cristallisé a pour formule

$$(C^{34}H^{18}AzO^{6}.HO).SO^{3}+6HO.$$

Narcotine, $C^{46}H^{25}AzO^{14}$.

§ 1522. La narcotine s'extrait des résidus qui restent quand on a traité l'opium par l'eau pour en extraire la morphine ; on traite ces résidus par l'éther, qui dissout un mélange de narcotine et de porphyroxine, dans lequel la narcotine domine beaucoup. On peut aussi traiter directement par l'éther, l'opium frais ; les sels de morphine restent alors dans le résidu, et l'éther renferme, avec la narcotine et la porphyroxine, une certaine quantité de méconine. On distille l'éther au bain-marie, on traite le résidu par l'eau, qui dissout la méconine ; enfin, on dissout la narcotine et la porphyroxine dans l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution, évaporée, abandonne le chlorhydrate de narcotine, et le chlorhydrate de porphyroxine reste dans les eaux mères. Le chlorhydrate de narcotine, décomposé par l'ammoniaque, donne la narcotine isolée ; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool.

La narcotine cristallise en petits prismes rhomboïdaux ; elle fond à 170° et se décompose vers 200° ; elle est insoluble dans l'eau froide, et ne se dissout que dans 500 parties d'eau bouillante. L'alcool en dissout à chaud $\frac{1}{20}$ de son poids, et l'éther $\frac{1}{80}$. La narcotine est une base beaucoup plus faible que les alcaloïdes que nous avons étudiés jusqu'ici ; ses dissolutions ne bleuissent pas la teinture de tournesol rouge, mais elle forme avec les acides des sels cristallisables. La formule de la narcotine est $C^{46}H^{25}AzO^{14}$; celle du chlorhydrate est $C^{46}H^{25}AzO^{14}.HCl$. La narcotine, dissoute dans l'alcool ou dans l'eau acidulée, exerce le pouvoir rotatoire vers la droite, à l'opposé de la morphine. Les sels de narcotine exercent aussi ce pouvoir vers la droite, comme leur alcali.

Codéine, $C^{36}H^{21}AzO^{6}$.

§ 1523. La codéine reste dans les liqueurs dont on a précipité la morphine par l'ammoniaque. On rapproche ces liqueurs par l'évaporation, on y ajoute de la potasse caustique et l'on évapore à siccité. Le résidu est traité par l'éther, qui dissout la codéine, et l'abandonne par l'évaporation spontanée, en gros cristaux remarquables par la netteté de leurs formes.

La codéine est beaucoup plus soluble dans l'eau que les autres alcaloïdes de l'opium ; elle se dissout dans 80 parties d'eau

froide et dans 20 parties d'eau bouillante; elle bleuit fortement la teinture de tournesol rouge; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La codéine, cristallisée dans l'eau, a pour formule $C^{36}H^{21}AzO^{6}+2HO$; elle perd facilement ses 2 éq. d'eau par la chaleur, et elle cristallise, à l'état anhydre, de ses dissolutions dans l'éther.

La codéine est employée depuis quelque temps en médecine.

Alcaloïdes des strychnos.

Strychnine, $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, et *brucine*, $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$.

§ 1524. La plupart des *strychnos*, notamment la fève de saint Ignace (*strychnos Ignatia*), la noix vomique (*strychnos nux vomica*), le bois de couleuvre (*strychnos colubrina*), l'upas tieuté (*strychnos tieute*), renferment, en proportions variables, deux alcaloïdes : la *strychnine* et la *brucine*, remarquables par l'action vénéneuse, extrêmement énergique, qu'ils exercent sur l'économie animale.

On extrait ordinairement ces deux bases de la noix vomique; on fait bouillir cette noix pulvérisée, avec de l'eau contenant $\frac{1}{18}$ de son poids d'acide sulfurique; on exprime la liqueur, et l'on précipite les deux bases par la chaux hydratée. On traite le dépôt par l'alcool bouillant, qui dissout la strychnine et la brucine; par le refroidissement, la plus grande partie de la strychnine cristallise. Les liqueurs, concentrées par évaporation, donnent de la strychnine moins pure. La brucine cristallise la dernière. Il est nécessaire de purifier ces substances par plusieurs cristallisations successives.

La strychnine cristallise facilement en octaèdres à base rectangle; elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Sa formule est $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$. Elle forme des sels facilement cristallisables. Le chlorhydrate de strychnine, cristallisé, a pour formule $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}.HCl+3HO$. La formule du sulfate de strychnine, cristallisé, est $(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}.HO).SO^{3}$. La strychnine, dissoute dans l'eau acidulée, exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche, de même que ses sels.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhombe; sa formule est $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}+8HO$; elle perd ses 8 équivalents d'eau par la chaleur. L'eau en dissout une très-petite quantité; l'alcool en dissout beaucoup plus que de strychnine. L'acide azotique concentré donne avec la brucine une coloration rouge intense, cette propriété peut servir à la distinguer de la plupart des autres alcaloïdes. La brucine, dissoute dans l'alcool, ou dans l'eau sans addition d'acide,

exerce la déviation vers la gauche comme la strychnine. Les sels de brucine agissent aussi dans le même sens.

Alcaloïde du café et du thé.

Caféine ou *Théine*, $C^8H^5Az^2O^2$.

§ 1525. Le café et le thé renferment un même alcaloïde que l'on a appelé *caféine* et *théine*, suivant qu'il a été extrait de l'une ou de l'autre de ces matières, parce qu'on a cru d'abord que ces substances n'étaient pas identiques. Pour extraire la caféine du café, on traite par l'eau les grains de café bien broyés, on verse dans la liqueur du sous-acétate de plomb, et, après avoir séparé le dépôt, on fait passer, à travers la liqueur, de l'acide sulfhydrique pour précipiter l'excès de plomb, puis on évapore; la caféine cristallise, et on la purifie par plusieurs cristallisations. L'extraction de l'alcaloïde du thé se fait exactement de la même manière.

La caféine cristallise en aiguilles soyeuses ; sa formule est alors $C^8H^5Az^2O^2 + 2HO$; elle perd ses 2 équiv. d'eau à 100°; elle fond vers 180°, et se sublime au-dessus de 300°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses affinités basiques sont très-faibles; elle se dissout dans les acides, mais les abandonne ordinairement quand on évapore la dissolution.

ALCALOÏDES NATURELS VOLATILS.

§ 1526. On connaît aujourd'hui deux alcaloïdes naturels qui se volatilisent sans altération; ce sont la *nicotine* ou alcali du tabac, et la *conicine*, alcali de la ciguë.

Nicotine, $C^{20}H^{14}Az^2$.

§ 1527. Certaines variétés de tabac renferment jusqu'à 7 ou 8 pour 100 de nicotine. Pour l'en extraire, on fait digérer, avec de l'eau, des feuilles de tabac râpées; on évapore jusqu'à consistance d'extrait, puis on reprend par l'alcool, que l'on concentre à son tour, après décantation. Le nouvel extrait est traité par de la potasse, puis agité avec de l'éther, qui dissout la nicotine ainsi que quelques substances étrangères. On ajoute de l'acide oxalique, en poudre fine, à la dissolution éthérée, et l'on agite fréquemment; il se forme de l'oxalate de nicotine, qui se précipite en gouttelettes, et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'éther. On décompose l'oxalate de nicotine par la potasse, et l'on sépare, par l'éther, la nico-

tine devenue libre. La dissolution éthérée est soumise à la distillation, dans une cornue au bain-marie; la plus grande partie de l'éther distille rapidement, mais les dernières traces ne se dégagent pas à 100°; il s'y trouve, en outre, une petite quantité d'ammoniaque et d'eau, qui ne se séparent qu'à une température plus élevée. Il faut maintenir la cornue, pendant un jour entier, à une température de 140°, et la faire traverser par un faible courant de gaz hydrogène; après quoi, on change le récipient, et l'on élève la température jusqu'à 180°, pour distiller la nicotine au milieu du courant d'hydrogène.

La nicotine forme un liquide oléagineux, limpide et incolore, d'une faible odeur de tabac; elle bout à 245°, mais, à cette température, elle subit un commencement de décomposition; de sorte qu'il est nécessaire de la distiller sous une faible pression, ou dans un courant de gaz hydrogène, pour ne pas avoir besoin de porter la température jusqu'au degré où la force élastique de la vapeur fait équilibre à la pression de l'atmosphère. La densité de la nicotine liquide est 1,048; la densité de sa vapeur a été trouvée de 5,607. La nicotine est très-soluble dans l'eau, et exerce une réaction fortement alcaline; la potasse caustique la précipite de ses dissolutions très-concentrées, sous forme de gouttelettes oléagineuses; l'éther, l'enlève à l'eau et la dissout en toute proportion; l'alcool en dissout aussi une très-grande quantité. C'est un poison des plus énergiques. La nicotine s'altère promptement à l'air, en absorbant l'oxygène, et se change en une matière brune, d'aspect résineux.

Les sels de nicotine sont, en général, très-solubles et cristallisent difficilement. Les formules du sulfate et de l'azotate de nicotine sont : $(C^{20}H^{14}Az^{2}.HO).SO^{3}$, et $(C^{20}H^{14}Az^{2}.HO).AzO^{5}$. La formule de la nicotine libre serait donc $C^{20}H^{14}Az^{2}$, et correspondrait à 4 vol. de vapeur, comme celle de l'ammoniaque. La nicotine exerce un pouvoir rotatoire extrêmement énergique vers la gauche. Son chlorhydrate exerce aussi ce pouvoir, mais vers la droite.

Les diverses espèces de tabac renferment des proportions très-différentes de nicotine; on a trouvé dans 100 parties de tabac sec, les quantités suivantes de nicotine :

Tabacs étrangers.		Tabacs français.	
Havane	2,0	Pas-de-Calais	4,9
Maryland	2,3	Nord	6,6
Virginie	2,0	Lot	8,0
Alsace	3,2		

Les tabacs qui renferment le plus de nicotine sont ceux qui conviennent le mieux à la fabrication du tabac à priser. La propriété dont jouit le tabac de surexciter la membrane muqueuse du nez, est due à la présence de la nicotine et des sels ammoniacaux.

Conicine, $C^{16}H^{15}Az$.

§ 1528. On extrait la conicine des semences de ciguë, mais elle se trouve également dans les feuilles et dans la tige de cette plante, avant sa floraison. On distille, avec une dissolution de potasse, les semences écrasées ; la conicine passe à la distillation avec de l'eau et de l'ammoniaque. On sature cette liqueur par de l'acide sulfurique, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. En traitant l'extrait par un mélange d'alcool et d'éther, on dissout le sulfate de conicine, et on laisse le sulfate ammoniacal. Cette dissolution de sulfate de conicine est alors évaporée, puis décomposée par la potasse caustique ; la conicine qui provient de cette décomposition est décantée, puis abandonnée quelque temps sur du chlorure de calcium, qui lui enlève l'eau, enfin elle est purifiée par distillation.

La conicine est un liquide incolore, d'une odeur vive qui produit immédiatement du malaise ; sa densité est 0,89, elle bout à 170°. C'est un poison des plus énergiques. La conicine est peu soluble dans l'eau ; mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther ; ses dissolutions ont une forte réaction alcaline. Elle absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se colore alors de diverses nuances. Les sels de conicine sont, en général, déliquescents, et ne cristallisent pas. La composition de cet alcaloïde correspond à la formule $C^{16}H^{15}Az$.

ALCALOÏDES ARTIFICIELS.

§ 1529. On a réussi depuis quelque temps à préparer, par des réactions chimiques, un grand nombre d'alcaloïdes qui n'ont pas encore été rencontrés dans les végétaux. Presque tous ces alcaloïdes sont volatils sans décomposition, et ne renferment pas d'oxygène ; quelques-uns se rapprochent, par leurs propriétés, de la nicotine et de la conicine ; d'autres présentent avec l'ammoniaque une analogie tellement complète que, dans une classification purement philosophique des corps, il serait impossible de les séparer de cette base.

Quinoléine, $C^{18}H^7Az$.

§ 1530. Plusieurs bases organiques naturelles, notamment la quinine, la cinchonine, la strychnine, donnent, lorsqu'on les distille avec la potasse, un alcaloïde volatil que l'on a nommé *quinoléine*. C'est la cinchonine qui en fournit la plus grande quantité. On chauffe, dans une cornue tubulée, quelques fragments de potasse caustique avec un peu d'eau, de manière à en former une dissolution pâteuse, et l'on y projette peu à peu la cinchonine pulvérisée. On chauffe avec une lampe à alcool jusqu'à ce que la matière paraisse desséchée ; de l'hydrogène se dégage, il distille de l'eau, et une substance huileuse, que l'on rectifie une seconde fois sur la potasse. La quinoléine est une huile incolore, d'une odeur désagréable, distillant vers 230° ; elle est insoluble dans l'eau froide, et se dissout à peine dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent en grande quantité. Elle forme, avec les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique, des sels cristallisables ; elle ne renferme pas d'oxygène ; sa formule est $C^{18}H^7Az$. La quinoléine se trouve aussi parmi les produits de la distillation du goudron de houille ; on lui avait donné d'abord le nom de *leucole*.

Alcaloïdes dérivés de divers hydrogènes carbonés.

Aniline, $C^{12}H^7Az$.

§ 1531. La plupart des hydrogènes carbonés donnent, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide azotique monohydraté ou avec un mélange de cet acide et d'acide sulfurique concentré, des substances azotées qui résultent de la substitution de 1 éq. ou de 2 éq. du composé AzO^4 à la place de 1 ou 2 éq. d'hydrogène. Ainsi, nous verrons bientôt que la benzine $C^{12}H^6$, traitée par l'acide azotique monohydraté, donne deux substances, la *nitrobenzine* $C^{12}H^5(AzO^4)$, et la *binitrobenzine* $C^{12}H^4(AzO^4)^2$. Ces composés azotés donnent des alcaloïdes lorsqu'on les soumet à l'action des corps réducteurs, par exemple, à celle du bisulfhydrate d'ammoniaque, ou à l'action de l'hydrogène naissant que l'on obtient en faisant agir le zinc sur l'acide sulfurique aqueux, au contact de la substance azotée. Dans les deux cas, il se forme de l'eau qui devient libre, et, dans le premier, il se sépare du soufre. Ainsi, par l'action du bisulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrobenzine, on obtient un alcaloïde, l'*aniline* $C^{12}H^7Az$, d'après la réaction suivante :

$$C^{12}H^5(AzO^4)+6(AzH^3.2HS)=C^{12}H^7Az+6S+4HO+6(AzH^3.HS);$$

par l'action de l'hydrogène naissant on a

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})+6H=C^{12}H^{7}Az+4HO.$$

Quand on soumet aux mêmes traitements la binitrobenzine, on obtient un second alcaloïde, la *nitraniline* $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$, et on a les réactions

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}+6(AzH^{3}.2HS)=C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az+6S+4HO+6(AzH^{3}HS).$$
$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}+6H=C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az+4HO.$$

Nous n'étudierons ici que l'aniline et la nitraline; les nombreux alcaloïdes que l'on obtient en appliquant les mêmes procédés de préparation aux autres hydrogènes carbonés, ou à quelques substances qui en dérivent, présentent des propriétés très-analogues.

L'aniline est une substance liquide, incolore, d'une odeur vineuse agréable, bouillant à 182°, se dissolvant en très-petite quantité dans l'eau, mais soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. L'aniline ne possède pas le pouvoir rotatoire. Le chlore et le brôme la transforment en substances chlorées, ou brômées, modifiées seulement par substitution, et qui conservent souvent les propriétés basiques et la capacité de saturation de l'aniline primitive. Les anilines monochlorée $C^{12}H^{6}ClAz$, monobrômée $C^{12}H^{6}BrAz$, et la nitraniline $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$ sont des bases qui forment des sels aussi nets que l'aniline elle-même; mais les anilines trichlorée $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$, tribrômée $C^{12}H^{4}Br^{3}Az$ ne possèdent plus les propriétés basiques.

L'iode se substitue également à l'hydrogène, dans l'aniline, et l'on a obtenu une *aniline monoiodée* $C^{12}H^{6}IoAz$ qui se combine avec les acides. Mais le cyanogène ne donne plus naissance à des phénomènes de substitution; il se combine directement à l'aniline avec dégagement de chaleur, et produit une nouvelle base cristallisable, la *cyaniline* $C^{12}H^{7}AzCy=C^{14}H^{7}Az^{2}$, qui forme, avec la plupart des acides, des sels bien définis et cristallisables.

Alcaloïdes dérivés des éthers cyanique et cyanurique, et présentant une grande analogie avec l'ammoniaque.

§ 1532. Nous étudierons, plus loin, avec quelques autres produits du cyanogène, deux combinaisons isomères de ce corps avec l'oxygène, l'*acide cyanique* $CyO=C^{2}AzO$, et l'*acide cyanurique* $Cy^{3}O^{3}=C^{6}Az^{3}O^{3}$, substances qui se transforment facilement l'une dans l'autre, ainsi que nous le verrons en son lieu. Ces acides se combinent avec les bases, en formant des cyanates et des cyanurates.

Éthyliaque, $C^4H^5(AzH^2)$.

§ 1533. Lorsqu'on distille du cyanate de potasse KO.CyO avec une dissolution de sulfovinate de potasse $KO.(C^4H^5O.2SO^3)$, on obtient un mélange d'*éther cyanique* $C^4H^5O.CyO$ et d'*éther cyanurique* $3C^4H^5O.Cy^3O^3$. Il est facile de séparer ces deux éthers par la distillation, car, le premier est très-volatil, tandis que son isomère ne bout qu'à une température très-élevée. L'éther cyanique se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement de chaleur ; la liqueur, évaporée, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques, fusibles, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui ont pour formule $C^6H^8Az^2O^2$: ils résultent donc de la combinaison simple de 1 éq. d'éther cyanique $C^4H^5O\ CyO = C^6H^5AzO^2$ avec 1 éq. d'ammoniaque AzH^3. Les éthers cyanique et cyanurique, traités par la potasse caustique, donnent du carbonate de potasse et un alcaloïde C^4H^7Az :

$$C^4H^5O.C^2AzO + 2(KO.HO) = 2(KO.CO^2) + C^4H^7Az.$$

On a donné à cet alcaloïde les noms d'*éthyliaque* et d'*éthylamine*. Nous lui conservons le premier nom, dont la terminaison rappelle les analogies frappantes de cette substance avec l'ammoniaque.

Pour obtenir l'éthyliaque, on fait bouillir dans un appareil distillatoire, l'éther cyanique ou l'éther cyanurique avec un excès de potasse, et l'on recueille les vapeurs dans un récipient bien refroidi et renfermant un peu d'eau ; l'éthyliaque se dissout dans cette eau, et lui communique une forte réaction alcaline, et une odeur ammoniacale intense, bien qu'elle ne renferme pas une trace d'ammoniaque. On sature ce liquide par de l'acide chlorhydrique, on l'évapore, et l'on obtient des cristaux qui se dissolvent complétement dans l'alcool absolu, et se déposent de nouveau, par évaporation, en lames cristallines. Ce composé est le *chlorhydrate d'éthyliaque* $C^4H^7Az.HCl$, qui se distingue nettement du chlorhydrate d'ammoniaque, par sa solubilité dans l'alcool absolu.

Le chlorhydrate d'éthyliaque, parfaitement desséché, est mélangé avec le double de son poids de chaux vive, et ce mélange est introduit dans un long tube fermé par un bout, de manière qu'il en occupe la moitié. On remplit l'autre moitié avec des fragments de potasse caustique, on adapte un tube de dégagement que l'on fait rendre dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. On chauffe légèrement ; l'éthyliaque, mise en liberté, distille et se condense dans le récipient. Il est important de remarquer que ce procédé de préparation est entièrement semblable à celui que nous employons pour obtenir l'ammoniaque.

L'éthyliaque est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à $+18°$; elle répand une odeur ammoniacale extrêmement pénétrante, bleuit fortement la teinture rouge de tournesol, et manifeste une causticité comparable à celle de la potasse. Quand on en approche une baguette mouillée d'acide chlorhydrique, il se produit des vapeurs blanches extrêmement épaisses. Chaque goutte d'acide qu'on y verse produit un sifflement, au moment où elle se mêle avec la base. L'éthyliaque prend feu à l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme bleuâtre. Elle se mêle à l'eau en toutes proportions, s'échauffe beaucoup, et donne alors naissance à une dissolution dont les propriétés basiques sont absolument semblables à celles de l'ammoniaque. La dissolution d'éthyliaque précipite, en effet, les sels de magnésie, d'alumine, de manganèse, de fer, de bismuth, de chrôme, d'urane, d'étain, de plomb, de mercure. Les sels de zinc sont d'abord précipités en blanc, mais le précipité se redissout dans un grand excès de réactif. Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre; mais un excès de réactif redissout facilement le précipité, et forme une liqueur d'un bleu foncé, analogue à celle que produit un excès d'ammoniaque (§ 1046).

L'éthyliaque se combine avec tous les acides; elle forme des sels cristallisables entièrement semblables aux sels ammoniacaux. Elle fournit également des composés analogues aux amides (§ 514). En effet, si l'on mêle une solution d'éthyliaque avec de l'éther oxalique, le mélange se trouble; il se forme de l'alcool, et il se sépare des cristaux aiguillés d'un composé $C^6H^6AzO^2 = C^4H^6Az.C^2O^2$, correspondant à l'oxamide $AzH^2.C^2O^2$.

Méthyliaque, C^2H^5Az.

§ 1534. Si l'on fait bouillir de l'éther méthylcyanique ou méthylcyanurique, avec une dissolution de potasse, et qu'on recueille le produit dans un récipient bien refroidi contenant de l'eau, on obtient une dissolution fortement alcaline qui répand une odeur ammoniacale, très-pénétrante. On la sature par de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et l'on reprend par de l'alcool bouillant, qui abandonne, par le refroidissement, des lamelles cristallines nacrées de *chlorhydrate de méthyliaque* $C^2H^5Az.HCl$. Ce sel, chauffé avec de la chaux vive comme pour la préparation de l'éthyliaque et de l'ammoniaque, donne la *méthyliaque*. On peut obtenir ce corps sous forme d'un liquide incolore, en refroidissant le récipient avec un mélange réfrigérant. La méthyliaque est gazeuse à la température ordinaire; on peut la recueillir dans des cloches, sur le mer-

cure; elle présente alors, avec le gaz ammoniac, une ressemblance telle qu'il faut une attention particulière pour ne pas les confondre.

La méthyliaque se liquéfie vers 0°; son odeur est fortement ammoniacale; sa densité est de 1,08; son équivalent chimique C^2H^5Az correspond, comme celui de l'ammoniaque, à 4 vol. de gaz. Le gaz méthyliac est le plus soluble de tous les gaz connus: à 12°, 1 volume d'eau en dissout 1040 volumes; à 25° l'eau n'en prend plus que 906. Comme le gaz ammoniac, il est absorbé instantanément par le charbon : mais il se distingue de ce dernier gaz en ce qu'il prend feu au contact d'une bougie allumée, et brûle avec une flamme jaunâtre. Il produit, avec les dissolutions métalliques, des réactions entièrement semblables à celles de l'ammoniaque et de l'éthyliaque.

Amyliaque, $C^{10}H^{13}Az$.

§ 1535. L'essence de pomme de terre $C^{10}H^{12}O^2$, présente, ainsi que nous le verrons bientôt, une analogie complète avec les alcools vinique et méthylique, par les produits qu'elle engendre sous l'influence des agents chimiques; cette propriété lui a fait donner le nom d'*alcool amylique*. Si l'on distille l'éther amylcyanique, ou l'éther amylcyanurique, avec une dissolution de potasse, on obtient du carbonate de potasse et une nouvelle base, l'*amyliaque* $C^{10}H^{13}Az$, dont la formule peut être écrite $C^{10}H^{10}.AzH^3$, car l'hydrogène carboné $C^{10}H^{10}$ est, dans la série amylique, l'analogue de l'hydrogène bicarboné dans la série vinique. On peut l'écrire également $C^{10}H^{11}(AzH^2)$ si on la regarde comme résultant du remplacement de 1 éq. d'hydrogène, dans la molécule amylique $C^{10}H^{12}$, par 1 éq. d'amide (AzH^2). L'amyliaque est en dissolution dans l'eau qui a passé à la distillation ; on la sature par de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient, par évaporation, des lamelles cristallines blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, de *chlorhydrate d'amyliaque* $C^{10}H^{13}Az.HCl$. Ce sel, distillé avec de la chaux vive, donne l'amyliaque, sous forme d'un liquide incolore, d'une odeur fortement ammoniacale, et très-soluble dans l'eau.

L'amyliaque précipite tous les sels métalliques que précipite l'ammoniaque; avec les dissolutions de cuivre, elle donne, d'abord, un précipité, mais celui-ci se dissout dans un excès du liquide alcalin et colore la liqueur en bleu; toutefois, pour opérer cette dissolution, il faut employer un plus grand excès d'amyliaque, que d'éthyliaque et de méthyliaque. Le chlorure d'argent s'y dissout aussi, mais moins facilement que dans l'ammoniaque.

L'amyliaque forme, avec les acides, un grand nombre de sels cristallisables.

Butyriaque, $C^8H^{11}Az$.

§ 1536. La butyriaque n'a pas encore été préparée par le procédé général qui a fourni les alcaloïdes volatils précédents; mais on a trouvé, dans les produits de la distillation des matières animales, plusieurs alcaloïdes volatils, parmi lesquels on en a distingué un, la *pétinine* $C^8H^{11}Az$, qui présente exactement la composition de la butyriaque. La composition de cette substance offre, en effet, avec celle de l'acide butyrique $C^8H^7O^3.HO$, la relation qui existe entre l'éthyliaque C^4H^7Az et l'acide acétique $C^4H^3O^3.HO$. C'est un liquide incolore, d'une odeur ammoniacale pénétrante, formant avec les acides des sels bien définis.

OEnyliaque ou *propyliaque*, C^6H^9Az.

§ 1537. On a donné ces noms à un alcaloïde volatil que l'on obtient en distillant à une température ménagée un mélange intime de narcotine et d'hydrate de potasse. On recueille un liquide huileux, très-volatil, et fortement alcalin. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on sature ces produits de la distillation par de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend le résidu par de l'alcool bouillant qui abandonne, par le refroidissement ou par l'évaporation, le sel sous la forme de lames cristallines On isole ensuite la base à l'état de pureté en décomposant le chlorhydrate par la potasse caustique ou par la chaux vive.

---

§ 1538. Les derniers alcaloïdes volatils que nous venons de décrire présentent, avec l'ammoniaque, une ressemblance aussi complète que celle que l'on observe entre la potasse et la soude. Leur composition offre cette particularité remarquable, qu'on peut les considérer comme de l'ammoniaque dont un des équivalents d'hydrogène a été remplacé par un hydrogène carboné. On peut écrire, en effet, les formules de ces alcaloïdes de la manière suivante :

Ammoniaque.................	AzH^3
Méthyliaque..................	$Az(H^2+C^2H^3)$
Éthyliaque..................	$Az(H^2+C^4H^5)$.

Œnyliaque ou propyliaque....	$Az(H^2 + C^6H^7)$
Butyriaque..................	$Az(H^2 + C^8H^9)$
Amyliaque...................	$Az(H^2 + C^{10}H^{11})$.

§ 1539. On a découvert récemment un procédé fort simple pour préparer plusieurs de ces substances, et ce procédé jette une vive lumière sur leur constitution. A cet effet, on fait réagir les éthers méthylbrômhydrique, éthylbrômhydrique, et amylbrômhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque dans des tubes scellés à la lampe et chauffés dans un bain d'eau bouillante. En prolongeant l'action de la chaleur pendant 24 heures, on obtient, comme produit unique de la réaction, des brômhydrates de méthyliaque, d'éthyliaque et d'amyliaque, dont on isole ensuite facilement les bases en chauffant les sels avec de la chaux vive ou de la potasse caustique.

Les composés obtenus par cette méthode présentent l'identité la plus parfaite de composition et de propriétés avec ceux que fournit le traitement des éthers cyanique et cyanurique par la potasse. Or leur production à l'aide de cette réaction est facile à comprendre. En effet, on a dans le cas de l'éther brômhydrique de l'alcool

$$C^4H^5Br + AzH^3 = Az(H^2 + C^4H^5).HBr;$$

1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque s'unit au brôme pour former de l'acide brômhydrique, et il est remplacé dans l'ammoniaque par 1 équivalent d'éthyle. La formation de la méthyliaque et de l'amyliaque s'explique par des équations semblables.

§ 1540. Le remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par des quantités équivalentes d'éthyle, de méthyle et d'amyle ne s'arrête pas à un seul équivalent. On peut remplacer un second équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de ces hydrogènes carbonés; on peut même remplacer les 3 éq. d'hydrogène de l'ammoniaque par 3 éq. d'éthyle, de méthyle, ou d'amyle; et, dans tous les cas, on obtient des alcalis très-énergiques qui présentent l'analogie la plus complète avec l'ammoniaque qui leur a servi d'origine commune. Il suffit pour cela de traiter de nouveau l'éthyliaque, la méthyliaque et l'amyliaque par les éthers brômhydriques de l'alcool, de l'esprit de bois ou de l'huile de pommes de terre, dans les mêmes circonstances où ces premières bases ont pris naissance. Suivant les proportions de l'éther réagissant, on obtient

La biéthyliaque.............	$Az(H + 2C^4H^5)$
La biméthyliaque............	$Az(H + 2C^2H^3)$
La biamyliaque.............	$Az(H + 2C^{10}H^{11})$

ou	La triéthyliaque............	$Az(3C^4H^5)$
	La triméthyliaque...........	$Az(3C^2H^3)$
	La triamyliaque.............	$Az(3C^{10}H^{11})$

On conçoit même que l'on puisse remplacer dans l'ammoniaque, 2 des éq. d'hydrogène par 2 éq. de méthyle, et le troisième par 1 éq. d'éthyle ou d'amyle; ou bien encore, remplacer chaque équivalent d'hydrogène, successivement, par du méthyle, de l'éthyle et de l'amyle. On donnerait ainsi naissance à plusieurs alcaloïdes de constitution parfaitement analogue.

Il est probable que la plupart des alcaloïdes volatils que nous avons étudiés précédemment doivent être rapportés au même groupe, car on peut écrire leurs formules :

Nicotine.......	$AzH^3.C^{10}H^4 = Az(H^2+C^{10}H^5)$
Aniline........	$AzH^3.C^{12}H^4 = Az(H^2+C^{12}H^5)$
Conicine.......	$AzH^3.C^{10}H^{12} = Az(H^2+C^{10}H^{13})$
Quinoléine.....	$AzH^3.C^{18}H^4 = Az(H^2+C^{18}H^5)$

DE QUELQUES SUBSTANCES INDIFFÉRENTES QUE L'ON RENCONTRE DANS LES VÉGÉTAUX.

§ 1541. Nous allons décrire, dans ce chapitre, quelques substances trouvées dans les végétaux, qui ne présentent pas des caractères d'acidité ou d'alcalinité bien tranchés, et qu'on n'a pas encore rattachées, d'une manière certaine, à quelque grande série de composés organiques. Ces substances sont assez nombreuses, nous ne citerons que les plus importantes et les mieux connues.

Pipérine, $C^{34}H^{19}AzO^6$.

§ 1542. La pipérine existe dans le poivre; on l'extrait ordinairement du poivre blanc, en le traitant par l'alcool. On évapore la dissolution alcoolique, et l'on soumet le résidu à une lessive alcaline, qui dissout diverses substances, et laisse la pipérine seule. On purifie celle-ci par plusieurs cristallisations dans l'alcool. La pipérine forme des prismes incolores qui fondent vers 100°; elle est un peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool. Les acides la dissolvent facilement, mais ne forment avec elle aucune combinaison stable; s'ils sont volatils, ils l'abandonnent complétement par l'évaporation, lors même que celle-ci a lieu à la température

ordinaire dans le vide. La composition de la pipérine correspond à la formule $C^{34}H^{18}AzO^{6}$; c'est donc un isomère de la morphine.

La pipérine, chauffée avec 2 ou 3 fois son poids de chaux potassée, donne un alcaloïde, la *pipéridine* $C^{10}H^{11}Az$, liquide à la température ordinaire et bouillant à 106°. C'est une base très-énergique qui forme des sels cristallisés avec la plupart des acides.

Picrotoxine, $C^{12}H^{7}O^{5}$.

§ 1543. La picrotoxine est le principe vénéneux des coques du Levant; on l'obtient en épuisant, par l'alcool, les baies des coques du Levant; on évapore l'alcool, et il reste un résidu de picrotoxine mêlée de matières grasses. Ce résidu est exprimé dans du papier joseph, puis redissous dans l'alcool; après quoi, on décolore la liqueur par le noir animal, et l'on obtient, par évaporation, la picrotoxine cristallisée en petites aiguilles. La picrotoxine se dissout dans 25 parties d'eau bouillante, mais la plus grande partie se dépose par le refroidissement. Elle se dissout facilement dans l'alcool. La picrotoxine ne renferme pas d'azote, elle ne se combine pas avec les acides, et sa composition correspond à la formule $C^{12}H^{7}O^{5}$.

Cantharidine, $C^{10}H^{6}O^{4}$.

§ 1544. La cantharidine est le principe actif des cantharides; elle exerce des propriétés vésicantes extrêmement énergiques, et, si l'on expose à ses vapeurs une partie quelconque du corps, il s'y forme immédiatement une enflure accompagnée de douleurs très-vives. Pour l'obtenir on traite, par l'alcool, les cantharides pulvérisées, on évapore l'alcool, et il reste une liqueur aqueuse, surmontée d'une couche huileuse qui se solidifie par le refroidissement. On dissout cette couche dans l'alcool, on la décolore par le noir animal, et, en évaporant, on obtient des cristaux de cantharidine. La cantharidine ne renferme pas d'azote; sa composition correspond à la formule $C^{10}H^{6}O^{4}$, mais on n'a pu fixer son équivalent, parce qu'on ne connaît encore aucune combinaison définie de cette substance. La cantharidine est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Asparagine, $C^{8}H^{7}Az^{2}O^{5}.HO$.

§ 1545. On a donné le nom d'*asparagine* à une substance cristallisable, trouvée d'abord dans les pousses des asperges, mais qui se

rencontre aussi dans le bois de réglisse, la racine de guimauve, la grande consoude, les pommes de terre, la vesce, et plusieurs autres plantes. On la prépare ordinairement en faisant macérer, avec un lait de chaux très-clair, de la racine de guimauve hachée; on filtre ensuite le liquide, on précipite, par du carbonate d'ammoniaque, la chaux dissoute, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Après quelques jours, il se sépare des cristaux grenus d'asparagine impure, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'asparagine ne préexiste pas dans la graine de vesce, mais elle s'y développe pendant la germination, et durant la végétation, pour disparaître à l'époque de la floraison. C'est principalement dans la vesce étiolée, c'est-à-dire dans celle que l'on fait pousser dans des caves hors de l'influence de la lumière, que l'asparagine prend naissance. Pour l'en extraire, on coupe les plantes au moment convenable, on en exprime le suc et on le porte à l'ébullition; il se coagule des matières albumineuses que l'on sépare. La liqueur évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, et abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux d'asparagine, que l'on purifie en les lavant avec un peu d'eau froide, puis en les faisant cristalliser plusieurs fois.

L'asparagine forme de beaux cristaux prismatiques incolores, avec facettes hémiédriques; elle exige environ 60 parties d'eau, à la température ordinaire, pour se dissoudre; l'eau bouillante en dissout davantage. Elle ne se dissout pas sensiblement dans l'alcool absolu, ni dans l'éther. En dissolution dans l'eau ou dans les alcalis, l'asparagine dévie à gauche le plan de polarisation; elle le dévie, au contraire, à droite, quand elle est en dissolution avec les acides. L'asparagine cristallisée, comme toutes les substances actives sur la lumière polarisée, présente l'hémiédrie non superposable. La dissolution aqueuse d'asparagine rougit faiblement le tournesol; lorsqu'on la verse dans une dissolution chaude d'acétate de cuivre, il se forme un précipité d'un beau bleu qui est une combinaison avec l'oxyde de cuivre, ayant pour formule $CuO.C^8H^7Az^2O^5$. L'asparagine séchée à 100° a pour formule $C^8H^8Az^2O^6$, que l'on doi écrire $C^8H^7Az^2O^5.HO$; la formule de l'asparagine cristallisée est $C^8H^7Az^2O^5.HO+2HO$.

Une dissolution d'asparagine pure, abandonnée à elle-même, se conserve indéfiniment sans altération; mais il n'en est pas de même, si elle renferme quelques-uns des principes qui l'accompagnaient dans le végétal; elle subit alors une espèce de fermentation, qui la transforme en succinate d'ammoniaque. Si l'on remar-

que que 1 éq. de succinate d'ammoniaque équivaut, pour sa composition élémentaire, à 1 éq. d'asparagine plus 2 éq. d'eau et 2 éq. d'hydrogène,

$$2(AzH^3 + HO).C^8H^4O^6 = C^8H^8Az^2O^6 + 2HO + 2H,$$

on admettra que l'asparagine s'assimile 2 éq. d'eau et 2 éq. d'hydrogène, produits sous l'influence de la putréfaction qui s'établit au sein du liquide, et qui provoque, comme dans presque tous les cas analogues, une action réductive.

Sous l'action des acides sulfurique et chlorhydrique, et de l'acide azotique exempt d'acide azoteux, l'asparagine se décompose en ammoniaque et en un nouvel acide, l'*acide aspartique* $C^8H^5AzO^6.2HO$. Cet acide dévie le plan de polarisation comme l'asparagine ; il est très-peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les acides, qu'il abandonne ensuite difficilement par l'évaporation ; il cristallise en petits feuillets nacrés. On l'obtient également en faisant bouillir l'asparagine avec une dissolution de potasse ; l'ammoniaque se dégage, et la liqueur renferme de l'aspartate de potasse,

$$C^8H^8Az^2O^6 + 2HO = C^8H^5AzO^6.2HO + AzH^3.$$

Dissous dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, l'acide aspartique exerce la rotation vers la gauche ; il l'exerce, au contraire, à droite quand il est dissous dans les acides.

Si l'on traite l'asparagine par de l'acide azotique renfermant de l'acide azoteux, il se forme une quantité considérable de bimalate d'ammoniaque $(AzH^3.HO + HO).C^8H^4O^8$; et il se dégage, en même temps, de l'azote. Sous l'influence de l'acide azotique, l'asparagine s'est changée en acide aspartique et en ammoniaque ; l'ammoniaque a été brûlée par l'acide azoteux, en donnant de l'eau et de l'azote libre, et l'acide aspartique s'est combiné avec 2 éq. d'eau à l'état naissant, et s'est changé en bimalate d'ammoniaque. On a, en effet,

$$C^8H^5AzO^6.2HO + 2HO = (AzH^3.HO).C^8H^4O^8.$$

L'acide malique, ainsi obtenu, est identique avec l'acide malique naturel, sous le rapport des propriétés chimiques, cristallographiques et optiques.

Il convient de remarquer que l'acide aspartique et l'asparagine peuvent être considérés comme de l'acide malique, uni à 1 ou 2 éq. d'ammoniaque AzH^3, c'est-à-dire, comme deux amides de l'acide malique. Cette manière d'envisager la constitution de ces corps est corroborée par ce fait que les autres amides, telles que l'oxamide, la butyramide, etc., donnent, par l'acide azotique chargé d'acide

azoteux, des décompositions analogues à celle que produisent l'acide aspartique et l'asparagine, et se changent en acides oxalique, butyrique...., avec dégagement d'azote.

Nous avons vu qu'il était facile de transformer l'asparagine et l'acide aspartique en bimalate d'ammoniaque. Réciproquement on peut transformer le bimalate d'ammoniaque en acide aspartique. A cet effet, on chauffe le bimalate d'ammoniaque au bain d'huile, entre 160 et 200°. Il reste une matière rougeâtre qui, par des lavages répétés à l'eau chaude, laisse une substance amorphe de couleur brique pâle. Ce corps est un nouvel acide azoté $C^8H^4AzO^8$ qui se dissout dans les acides concentrés, d'où une addition d'eau le précipite sans altération. Mais, si on le chauffe cinq ou six heures avec l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide aspartique. La solution évaporée fournit, par refroidissement, du chlorhydrate d'acide aspartique cristallisé. Ce chlorhydrate dissous dans l'eau, est divisé en deux parties égales, dont l'une, saturée exactement par l'ammoniaque, est ajoutée ensuite à l'autre. Par le refroidissement, il se forme une cristallisation abondante d'acide aspartique. Cet acide aspartique, qui ressemble d'une manière presque complète à l'acide dérivé directement de l'asparagine, en diffère cependant par ce caractère essentiel qu'il est inactif sur la lumière polarisée; c'est pourquoi nous lui donnerons le nom d'*acide aspartique inactif*, et nous donnerons celui d'*acide aspartique actif* à celui que l'on obtient avec l'asparagine. Or, si l'on applique à l'acide aspartique inactif la réaction qui sur l'acide aspartique actif donne l'acide malique actif (§ 1545), on obtient un acide malique presque identique avec l'acide malique naturel, mais qui en diffère par la forme cristalline et en ce qu'il est sans action sur la lumière polarisée; c'est donc l'*acide malique inactif*.

Phloridzine, $C^{24}H^{16}O^{4}$.

§ 1546. La phloridzine existe dans les écorces fraîches du pommier, du poirier, du prunier et du cerisier; c'est, ordinairement, de l'écorce des racines du pommier qu'on l'extrait. On fait digérer cette écorce dans de l'alcool faible, la phloridzine s'y dissout, et s'en sépare, par l'évaporation, en aiguilles soyeuses, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool. L'eau bouillante dissout une grande quantité de phloridzine, mais elle en retient à peine $\frac{1}{100}$ après le refroidissement; l'alcool la dissout facilement. Ces dissolutions n'exercent aucune réaction sur le tournesol. La phloridzine, dissoute dans l'alcool, exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche.

Elle perd de l'eau quand on la chauffe, et se décompose, ensuite, vers 200°. Les acides minéraux étendus dissolvent la phloridzine à froid, mais, si l'on chauffe, la liqueur se trouble, et abandonne une nouvelle substance, la *phlorétine* $C^{12}H^{7}O^{5}$. On obtient cette dernière substance en lamelles cristallines lorsqu'on la dissout dans l'alcool.

Glycyrrhizine, $C^{36}H^{22}O^{12}.2HO$.

§ 1547. On a donné ce nom à une substance, de saveur sucrée, qui se trouve dans l'extrait aqueux de la racine de réglisse (*glycyrrhiza glabra*). Pour l'extraire, on épuise la racine par l'eau froide, on concentre la liqueur, et l'on y verse un acide qui donne un précipité floconneux se rassemblant en masse poisseuse. Cette matière, desséchée, est dissoute dans l'alcool absolu, qui l'abandonne, par évaporation, sous forme d'une masse amorphe, d'un jaune brun. La glycyrrhizine est peu soluble dans l'eau froide, et y devient presque insoluble quand l'eau renferme un acide; elle se dissout en grande quantité dans l'alcool absolu, mais elle est insoluble dans l'éther. Les analyses qu'on en a faites s'accordent avec la formule $C^{36}H^{22}O^{12}.2HO$. Sa dissolution donne, avec l'acétate de plomb, un précipité qui a pour formule $2PbO.C^{36}H^{22}O^{12}$.

PRODUITS DU CYANOGÈNE.

§ 1548. Le cyanogène est toujours un produit de la décomposition par la chaleur, en présence des alcalis, des matières organiques azotées. Son étude, et celle de ses nombreux dérivés, devraient donc trouver place parmi les corps du règne organique; mais ses composés jouent un grand rôle dans nos travaux de laboratoire, nous les employons trop constamment à l'examen des sels des divers métaux, pour qu'il n'y ait pas un grand inconvénient à les rejeter à la fin du Cours. Ces considérations nous ont déterminé à décrire, dans la première partie de notre cours, le cyanogène et sa combinaison avec l'hydrogène, l'acide cyanhydrique. Nous avons vu que le cyanogène se comportait, dans ses combinaisons, comme les corps simples métalloïdes, et surtout comme le chlore; nous avons décrit, avec détail, les principaux composés qu'il forme avec les métaux, les cyanures simples, et les cyanures multiples, composés très-importants, tant à cause de leur emploi dans la teinture, que par l'usage qu'on en fait dans 'analyse chimique. Il nous reste

à décrire les combinaisons du cyanogène avec plusieurs métalloïdes, le chlore, l'iode, l'oxygène, le soufre, et plusieurs composés, plus complexes, qui présentent un haut intérêt pour nos théories chimiques.

Combinaisons du cyanogène avec le chlore.

§ 1549. On ne connaît encore que deux combinaisons du cyanogène avec le chlore; elles présentent exactement la même composition élémentaire, mais elles diffèrent complétement par leurs propriétés; l'un de ces composés est gazeux, à la température ordinaire de nos climats; l'autre est solide et ne bout que vers 200°. On obtient le chlorure de cyanogène gazeux CyCl, ou C^2AzCl, en faisant agir le chlore sur le cyanure de mercure humide; la réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$HgCy + 2Cl = HgCl + CyCl.$$

On le prépare aussi en faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution concentrée d'acide cyanhydrique; le chlorure de cyanogène gazeux reste en dissolution; on le dégage en chauffant légèrement le liquide, et on dessèche le gaz en le faisant passer sur du chlorure de calcium. C'est un gaz incolore, d'une odeur forte qui provoque le larmoiement; il se liquéfie vers —12° et se solidifie vers —18°. Ainsi, ce corps passe par les trois états, dans un très-petit intervalle de température. L'eau en dissout environ 25 fois son volume; l'alcool 100, et l'éther 50. Le chlorure de cyanogène liquide passe très-facilement à la modification solide, appelée *chlorure de cyanogène solide*. Si on le renferme, en effet, dans un tube de verre, scellé à la lampe, il ne subit pas d'abord d'altération, et si l'on brise le tube, il se dégage complétement à l'état gazeux. Mais, au bout de quelques jours, on reconnaît qu'il s'y est développé de longs cristaux prismatiques qui finissent par envahir toute la masse; si, alors, on brise le tube, il ne s'en dégage pas de gaz, et l'on n'y trouve plus que des cristaux fondant à 140°, et bouillant à 190°. Le chlorure de cyanogène solide se forme directement, lorsqu'on verse de l'acide prussique anhydre dans un grand flacon rempli de chlore sec, et qu'on expose ce flacon au soleil. La densité de vapeur du chlorure de cyanogène solide est 3 fois plus grande que celle du chlorure gazeux. D'après cela, on donne au chlorure gazeux la formule CyCl, et, au chlorure solide, la formule Cy^3Cl^3. Les équivalents de ces corps sont donc représentés par 4 volumes gazeux.

Le gaz ammoniac réagit vivement sur le chlorure de cyanogène gazeux ; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et une nouvelle substance, la *cyanamide* AzH^2Cy. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$CyCl + 2AzH^3 = AzH^3.HCl + AzH^2Cy.$$

Mais le procédé le plus commode pour obtenir la cyanamide consiste à faire passer un courant de chlorure de cyanogène gazeux et sec à travers une dissolution d'ammoniaque dans l'éther anhydre ; il se dépose du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on sépare par le filtre. En distillant ensuite l'éther au bain-marie, on obtient pour résidu, au fond de la cornue, de la cyanamide parfaitement pure.

La cyanamide est une substance blanche, cristallisable, fusible à 40°. Vers 150°, elle se solidifie subitement en développant une grande quantité de chaleur qui peut élever sa température jusqu'à 250°. Elle subit ainsi une modification isomérique qui correspond probablement à l'acide cyanurique. La nouvelle substance, que l'on peut appeler *cyanuramide*, est identique avec une substance que l'on a obtenue d'abord par la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, et à laquelle on a donné le nom de *mélamine.*

Les bases volatiles analogues à l'ammoniaque présentent des réactions semblables avec le chlorure de cyanogène, et chacune d'elles donne naissance à une cyanamide particulière.

On connaît aussi des combinaisons du cyanogène avec le brôme et l'iode.

Combinaisons du cyanogène avec l'oxygène.

§ 1550. On connaît quatre combinaisons isomères du cyanogène avec l'oxygène : l'*acide cyanique*, l'*acide cyanurique*, la *cyamélide* et l'*acide fulminique ;* les deux premières paraissent présenter entre elles les mêmes rapports de constitution que les chlorures de cyanogène gazeux et solide.

Lorsqu'on fait digérer avec de l'eau le chlorure de cyanogène solide, il se forme de l'acide chlorhydrique et un corps solide blanc ; c'est l'*acide cyanurique* Cy^3O^3 :

$$Cy^3Cl^3 + 3HO = 3HCl + Cy^3O^3.$$

Le même composé se forme dans un grand nombre d'autres circonstances ; notamment, quand on décompose certaines substances

d'origine animale. Si l'on a dissous ce corps dans l'eau chaude, il se sépare en cristaux par le refroidissement. Ces cristaux sont hydratés ; ils ont pour formule $Cy^3O^3 + 7HO$. Séchés à 100°, leur formule devient $Cy^3O^3.3HO$; ceux qui se déposent d'une dissolution azotique ou chlorhydrique, présentent cette dernière composition. Les 3 éq. d'eau sont de l'eau basique, et peuvent être remplacés, partiellement ou en totalité, par une quantité équivalente de base. On connaît, en effet, trois séries de cyanurates, dont les formules générales sont :

$$(RO + 2HO).Cy^3O^3, \quad (2RO + HO).Cy^3O^3, \quad 3RO.Cy^3O^3.$$

L'acide cyanurique est donc un acide tribasique.

L'acide cyanurique, chauffé dans une petite cornue de verre, distille complétement ; mais il a subi une altération profonde, car le produit distillé forme un liquide très-volatil, dont l'odeur rappelle celle de l'acide acétique concentré, rougit fortement le tournesol et se comporte comme un acide énergique. Sa composition est la même que celle de l'acide cyanurique séché à 100°, mais il ne forme qu'une seule série de sels, et doit être considéré comme un acide monobasique. On donne donc à cet acide, appelé *acide cyanique*, la formule $CyO.HO$, et à ses sels, la formule générale $RO.CyO$.

L'acide cyanique se transforme spontanément en un corps isomère, la *cyamélide*. Cette transformation n'a pas lieu tant que l'acide cyanique est à une très-basse température : mais, à la température ordinaire, le liquide ne tarde pas à se troubler ; sa température s'élève en même temps spontanément, et il se transforme en une masse, d'un aspect porcelanique. C'est la cyamélide, substance complétement indifférente, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui reproduit, par la distillation, l'acide cyanique primitif.

L'acide cyanique peut aussi se transformer, directement, en acide cyanurique ; il suffit d'ajouter un peu d'acide azotique ou d'acide acétique à une dissolution concentrée de cyanate de potasse, pour que ce sel se transforme en cyanurate de potasse.

L'acide cyanique peut être préparé, directement, par plusieurs procédés :

1° On fait passer du cyanogène dans une dissolution de potasse ou de carbonate de potasse : il se forme du cyanate de potasse et du cyanure de potassium ; la réaction est semblable à celle que le chlore exerce sur les lessives alcalines, lorsqu'il les transforme en hypochlorites (§ 456) :

$$2KO + 2Cy = KO.CyO + KCy.$$

2° On chauffe un mélange de prussiate de potasse et d'azotate de potasse, ou de peroxyde de manganèse; l'acide cyanique distille. On peut aussi griller ce mélange au contact de l'air, puis traiter par l'alcool bouillant, qui dissout le cyanate de potasse.

3° On fait fondre, à la chaleur rouge, du prussiate jaune de potasse, et l'on projette, dans la matière fondue, de la litharge, tant que celle-ci se réduit. L'alcool bouillant dissout ensuite le cyanate de potasse qui s'est produit.

La quatrième modification isomérique de l'acide cyanique, l'*acide fulminique*, se forme dans des conditions toutes spéciales On traite le mercure ou l'argent, par un mélange d'alcool et d'acide azotique; la réaction est des plus vives, il passe, dans le récipient, des produits très-variés de l'oxydation de l'alcool. Parmi ces produits on distingue l'aldéhyde, l'acide acétique, l'acide formique, les éthers azoteux, acétique et formique. Il se dépose, dans la cornue, un sel cristallin, qui est du *fulminate de mercure* ou *d'argent*.

L'acide fulminique a la même composition que les acides cyanique et cyanurique; mais c'est un acide bibasique, dont la formule doit être écrite $Cy^2O^2.2HO$; il forme, en effet, deux séries de sels dont les formules générales sont $(RO+HO).Cy^2O^2$ et $2RO.Cy^2O^2$. Les fulminates de mercure et d'argent ont pour formules $2HgO.Cy^2O^2$ et $2AgO.Cy^2O^2$; en traitant le fulminate d'argent par la potasse, on ne précipite que la moitié de l'argent, et l'on obtient un fulminate double, dont la formule est $(AgO+KO).Cy^2O^2$.

Les fulminates secs détonent, avec une violence extrême, par la percussion, ou quand on les chauffe. On se sert de fulminate de mercure pour les amorces fulminantes des fusils à percussion. On le prépare en grand, en dissolvant 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,36; on ajoute à la dissolution 11 parties d'alcool à 0,80, puis on chauffe lentement, dans un appareil distillatoire, afin de condenser les produits volatils qui se dégagent et qui peuvent être utilisés dans une nouvelle opération. Le liquide resté dans la cornue dépose le fulminate, en refroidissant.

Sulfocyanures métalliques et acide sulfocyanhydrique.

§ 1551. Si l'on chauffe, au rouge sombre, un mélange intime de 2 parties de prussiate de potasse et de 1 partie de soufre, et qu'on reprenne par l'alcool bouillant, il se dépose un sel, en petites aiguilles cristallines, le *sulfocyanure de sulfure de potassium* KS.CyS, que l'on peut regarder comme du cyanate de potasse, dans lequel l'oxygène de l'acide et de la base est remplacé par une quan-

tité correspondante de soufre. On obtient un produit plus considérable en chauffant 46 parties de prussiate de potasse, 17 parties de carbonate de potasse, et 16 parties de soufre, et reprenant la masse par l'alcool bouillant.

Si l'on distille le sulfocyanure de potassium avec de l'acide phosphorique, on obtient l'*acide sulfocyanhydrique* CyS.HS, mais une grande partie se décompose; on peut aussi verser de l'acétate de plomb dans la dissolution du sulfocyanure de sulfure de potassium; il se précipite du sulfocyanure de sulfure de plomb PbS.CyS, que l'on décompose par l'acide sulfhydrique; il se forme un liquide incolore acide, rougissant le tournesol.

L'acide sulfocyanhydrique libre, et les sulfocyanures alcalins, donnent, avec les sels de sesquioxyde de fer, des précipités d'un rouge de sang; cette réaction est souvent employée pour caractériser ces sels.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution de sulfocyanure alcalin, 6 ou 8 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, il se forme un dépôt de petites aiguilles blanches, qu'on lave avec une faible quantité d'eau froide; c'est un nouvel acide, appelé *acide persulfocyanhydrique*, et qui a pour formule CyS^2HS. Cet acide peut être dissous dans l'eau bouillante; il s'en dépose, par le refroidissement, en petites aiguilles cristallines. C'est un acide faible, qui se combine directement sans altération, dans certaines circonstances, mais qui, dans d'autres, se décompose. L'acide persulfocyanhydrique, et le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, donnent, par la chaleur, un grand nombre de substances nouvelles, mais encore imparfaitement connues.

URÉES.

§ 1552. Par l'action réciproque des éléments de l'acide cyanique et des éléments d'une base ammoniacale quelconque, on obtient une série de produits présentant une grande analogie chimique, et dont le type est l'*urée* ordinaire, substance remarquable qui existe en quantité notable dans l'urine. On obtient facilement ces substances en faisant réagir les diverses bases ammoniacales sur les éthers cyaniques. Tous ces composés présentent ces caractères communs, que, neutres au papier de tournesol, ils se combinent plus ou moins facilement à l'acide azotique, et que, sous l'influence de la potasse, ils se dédoublent en acide carbonique et en base ammoniacale. Leur composition se représente par la formule générale $C^mH^nAz^2O^2$.

Urée, $C^2H^4Az^2O^2$.

§ 1553. L'urée se forme par la réaction de l'acide cyanique $C^2AzO.HO$ sur l'ammoniaque. L'acide cyanique, traité par l'ammoniaque, donne du cyanate d'ammoniaque $(AzH^3.HO).C^2AzO$. Ce cyanate d'ammoniaque se transforme spontanément dans l'eau en un produit isomérique, l'urée, $C^2H^4Az^2O^2$. On obtient la même transformation en faisant agir le gaz ammoniac sur les éthers cyanique et cyanurique. Mais le procédé le plus simple et le plus économique consiste à chauffer, au rouge naissant, dans une cornue, un mélange intime de 28 parties de prussiate de potasse desséché, et de 14 parties de bioxyde de manganèse; il se forme du cyanate de potasse (§ 1550). On dissout ce sel dans l'eau, on ajoute du sulfate d'ammoniaque, on évapore à siccité, et l'on reprend par l'alcool, qui dissout le cyanate d'ammoniaque transformé en urée, et laisse du sulfate de potasse. La liqueur alcoolique, évaporée, donne de beaux cristaux d'urée.

L'urée est une substance incolore, inodore, d'une saveur fraîche, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et à peu près insoluble dans l'éther. Ses dissolutions n'agissent pas sur le tournesol, mais elle se combine avec un grand nombre d'acides et forme des sels cristallisables, qui présentent les mêmes règles de composition que les sels formés par les alcalis organiques (§ 1514). L'urée offre, cependant, cette différence avec les alcaloïdes, qu'elle ne se combine pas, indistinctement, avec tous les acides; ainsi, elle ne forme pas de combinaison avec l'acide lactique, dont les propriétés acides sont, pourtant, nettement prononcées. Elle fond à 120° sans s'altérer; mais, à une plus haute température, elle se décompose en ammoniaque qui se dégage, et en acide cyanurique qui reste dans la cornue. Si l'on chauffe encore, l'acide cyanurique se transforme dans sa modification isomérique, l'acide cyanique, qui passe à la distillation. On a donc ainsi dédoublé l'urée, en ammoniaque AzH^3 et en acide cyanique $C^2AzO.HO$; et, si l'on réunit ces produits dans l'eau, ils reforment de l'urée. Une portion de l'urée se reforme toujours dans le col de la cornue, parce que l'acide cyanique, au moment où il distille, y rencontre de l'ammoniaque qui s'est dégagée dans la première période de la décomposition.

L'urée se combine avec plusieurs oxydes métalliques, notamment avec l'oxyde de plomb, qu'elle dissout. Elle forme également des combinaisons, définies et cristallisables, avec le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le sublimé corrosif, l'azotate

d'argent, etc. L'acide hypoazotique détruit promptement l'urée, et la brûle en acide carbonique et azote. Le chlore humide produit la même décomposition.

L'urée en dissolution, chauffée jusqu'à 140°, dans un tube scellé à la lampe, se transforme en carbonate d'ammoniaque, en s'assimilant les éléments de 4 éq. d'eau,

$$C^2H^4Az^2O^2 + 4HO = 2[(AzH^3.HO).CO^2].$$

Une ébullition prolongée avec les alcalis caustiques ou les acides minéraux, produit la même décomposition.

L'*azotate d'urée* se forme par la combinaison directe de l'urée avec l'acide azotique. Si l'on opère à chaud, l'azotate d'urée cristallise, pendant le refroidissement, en beaux cristaux. Ce sel a pour formule $(C^2H^4Az^2O^2.HO).AzO^5$; il se dissout dans 10 fois son poids d'eau froide.

L'*oxalate d'urée* est encore moins soluble dans l'eau froide que l'azotate; sa formule est $(C^2H^4Az^2O^2.HO).C^2O^3$.

L'urée absorbe immédiatement le gaz acide chlorhydrique, et se transforme en *chlorhydrate* $C^2H^4Az^2O^2.HCl$, composé très-soluble dans l'eau.

Méthylurée, $C^4H^6Az^2O^2$ ou $C^2(H^3+C^2H^3)Az^2O^2$.

§ 1554. Pour préparer la méthylurée, il suffit de mélanger des dissolutions de sulfate de méthyliaque et de cyanate de potasse, d'évaporer à siccité, et de reprendre le résidu par l'alcool. Le cyanate de méthyliaque, qui se forme par double décomposition, subit, par l'action de la chaleur, une métamorphose analogue à celle qu'éprouve le cyanate d'ammoniaque (§ 1553); il se transforme en une substance $C^4H^6Az^2O^2$ qui ne diffère de l'urée qu'en ce que 1 éq. d'hydrogène de l'urée est remplacé par 1 éq. de méthyle C^2H^3

$$C^4H^6Az^2O^2 = C^2(H^3+C^2H^3)Az^2O^2.$$

Le procédé le plus commode pour préparer cette substance consiste à traiter les éthers cyaniques par l'ammoniaque. A cet effet, on distille au bain d'huile un mélange de cyanate de potasse et de sulfométhylate de potasse, et l'on condense les vapeurs d'éther méthylcyanique qui se dégagent, dans un ballon renfermant de l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale, séparée par la filtration de l'éther méthylcyanurique qui se forme en même temps, renferme la méthylurée, que l'on peut obtenir cristallisée par l'évaporation au bain-marie.

La solution aqueuse de méthylurée est parfaitement neutre, elle précipite par l'acide azotique quand elle est un peu concentrée. La potasse caustique la décompose en acide carbonique, méthyliaque et ammoniaque.

Biméthylurée, $C^6H^8Az^2O^2$ ou $C^2(H^2+2C^2H^3)Az^2O^2$.

§ 1555. Si l'on fait agir sur l'éther méthylcyanique, à la place de l'ammoniaque de l'expérience précédente, la méthyliaque, on obtient une substance blanche facilement cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui a pour formule $C^6H^8Az^2O^2$:

$$C^2H^3O.C^2AzO + C^2H^5Az = C^6H^8Az^2O^2.$$

On lui a donné le nom de *biméthylurée*, parce qu'on peut la considérer comme de l'urée ordinaire $C^2H^4Az^2O^2$, dont 2 des éq. d'hydrogène ont été remplacés par 2 éq. de méthyle C^2H^3. La potasse décompose la biméthylurée en acide carbonique et en méthyliaque :

$$C^6H^8Az^2O^2+2KO+2HO=2(KO.CO^2)+2C^2H^5Az.$$

La biméthylurée forme, avec l'acide azotique, une combinaison cristallisable.

Ethylurée, $C^6H^8Az^2O^2$, et *biéthylurée*, $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.

§ 1556. L'éthylurée se forme immédiatement quand on mélange de l'éther cyanique avec de l'ammoniaque ; il y a élévation de température, et la liqueur évaporée fournit une belle cristallisation d'éthylurée. Cette substance est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse ne précipite pas par l'acide azotique, parce que l'azotate d'éthylurée est très-soluble ; mais on fait facilement cristalliser ce sel par évaporation.

En traitant l'éther cyanique par l'éthyliaque, on obtient la *biéthylurée* $C^{10}H^{12}Az^2O^2$; c'est une substance incolore qui cristallise facilement, et forme, avec l'acide azotique, une combinaison cristallisable.

L'éthylurée et la biéthylurée peuvent être considérées comme de l'urée, dont 1 ou 2 éq. d'hydrogène ont été remplacés par 1 ou par 2 éq. d'éthyle. On peut, en effet, écrire les formules de ces composés $C^2(H^3+C^4H^5)Az^2O^2$ et $C^2(H^2+2C^4H^5)Az^2O^2$.

En traitant l'éther cyanique de l'alcool par la méthyliaque, on obtient une nouvelle urée qui dérive de l'urée ordinaire par le remplacement de 1 éq. d'hydrogène par 1 éq. d'éthyle, et d'un second équivalent d'hydrogène par 1 éq. de méthyle. C'est la *méthyléthylurée* $C^2(H^2+C^2H^3+C^4H^5)Az^2O^2$, substance très-déliquescente.

Urées diverses.

§ 1557. En faisant agir l'ammoniaque sur l'éther amylcyanique, on obtient l'*amylurée* $C^{12}H^{14}Az^2O^2 = C^2(H^3 + C^{10}H^{11})Az^2O^2$.

En faisant agir l'éthyliaque sur le même éther, on obtient l'*éthylamylurée* $C^{16}H^{18}Az^2O^2 = C^2(H^2 + C^4H^5 + C^{10}H^{11})Az^2O^2$.

Enfin, un grand nombre d'alcalis organiques volatils produisent, par leurs réactions sur les éthers cyaniques, des substances cristallisables complétement analogues aux précédentes. C'est ainsi que l'aniline $C^{12}H^7Az$ produit la *phényléthylurée* $C^{18}H^{12}Az^2O^2 = C^2(H^2 + C^4H^5 + C^{12}H^5)Az^2O^2$. La conicine et la nicotine donnent des produits analogues.

NITRILES.

§ 1558. En faisant agir l'acide phosphorique, anhydre, sur les sels ammoniacaux formés par les acides organiques, ou sur les amides correspondantes, on obtient une nouvelle classe de substances appelées *nitriles*, dont la composition peut être représentée par des cyanhydrates d'hydrogènes carbonés, et qui régénèrent, par l'action des alcalis, l'acide du sel ammoniacal primitif, en fixant de l'eau et dégageant de l'ammoniaque. Nous donnerons quelques exemples de ces réactions curieuses.

Acétonitrile, C^4H^3Az.

§ 1559. En chauffant de l'acétate d'ammoniaque cristallisé, avec l'acide phosphorique anhydre, il distille un liquide, soluble en toutes proportions dans l'eau. Pour le purifier, on le fait digérer d'abord sur du chlorure de calcium, et on le distille, ensuite, sur du chlorure de calcium, puis sur de la magnésie calcinée. Ce liquide bout à 77°; sa formule est C^4H^3Az correspondant à 4 vol. de vapeur; on lui a donné le nom d'*acétonitrile*. Au contact de la potasse hydratée, l'ammoniaque et l'acide acétique se régénèrent :

$$C^4H^3Az + 4HO = C^4H^3O^3.HO + AzH^3.$$

Le potassium le décompose à froid; il se forme du cyanure de potassium, et il se dégage un mélange d'hydrogène et d'hydrogène carboné.

L'acétonitrile paraît identique avec l'éther méthylcyanhydrique

$C^4H^3.C^2Az$; mais les alcalis n'agissent pas sur lui comme sur les autres éthers composés, ils le transforment en acide acétique et en ammoniaque.

L'acétonitrile se produit encore mieux quand on chauffe, avec l'acide phosphorique anhydre, l'*acétamide* $C^4H^3O^2.AzH^2$. On obtient cette dernière substance en traitant l'éther acétique par l'ammoniaque; elle est blanche, cristallisée en aiguilles prismatiques, fond à 78° et bout vers 220°.

Le chloracétate d'ammoniaque $(AzH^3.HO).C^4Cl^3O^3$ et la chloracétamide $C^4Cl^3O^2.AzH^2$ fournissent, avec l'acide phosphorique anhydre, l'*acétonitrile perchloré* C^4Cl^3Az qui bout à 81°; ce dernier corps donne de l'acide chloracétique dans les cas où le composé correspondant forme de l'acide acétique.

Butyronitrile, C^8H^7Az.

§ 1560. Le butyrate d'ammoniaque et la butyramide, chauffés avec de l'acide phosphorique anhydre, donnent le butyronitrile C^8H^7Az; c'est un liquide huileux, bouillant à 118°,5. Le potassium le convertit en cyanure de potassium, en hydrogène et en un hydrogène carboné nouveau. Sa formule, C^8H^7Az, correspond à 4 vol. de vapeur.

Valéronitrile, $C^{10}H^9Az$.

§ 1561. La valéramide, chauffée avec l'acide phosphorique anhydre, donne le valéronitrile $C^{10}H^9Az$; c'est un liquide incolore, bouillant à 125°; le potassium le décompose, à froid, en cyanure. hydrogène et en un hydrogène carboné nouveau.

DES ESSENCES.

§ 1562. On retire des végétaux un grand nombre de substances volatiles, douées, en général, d'une odeur forte, souvent agréable, et qui les fait employer pour la toilette. La plupart sont liquides; quelques-unes sont solides à la température ordinaire. On prépare, généralement, ces substances, en exprimant le suc des végétaux qui les contiennent, et distillant ces sucs avec de l'eau; l'essence distille en même temps que l'eau, et, comme elle est ordinairement moins volatile que celle-ci, la proportion qui en passe, par rapport à l'eau, est d'autant plus grande qu'il y a moins de différence entre la température d'ébullition de l'eau et celle de l'essence. Souvent, on distille avec l'eau les parties végétales elles-mêmes, les fleurs par exemple; et, lorsque l'essence est plus légère que l'eau, on recueille les produits dans un flacon (fig. 684), de forme particulière, nommé *récipient florentin*. Ce flacon est conique, il porte un bec latéral, communiquant avec le bas, et dont l'orifice est à un niveau plus bas que l'ouverture supérieure *a* du flacon. L'eau et l'essence provenant de la distillation sont recueillies dans le flacon par l'orifice *a*; l'essence gagne les couches supérieures. Lorsque le flacon est rempli au-dessus du niveau de l'orifice *c*, l'eau s'écoule par cet orifice, et l'essence forme, à la surface, une couche d'autant plus épaisse que la partie supérieure du flacon est plus rétrécie; on l'enlève de temps en temps avec une pipette. On emploie, pour la distillation, un alambic ordinaire, mais il faut éviter que les végétaux soumis à l'opération n'atteignent une température plus élevée que 100°, ce qui arriverait infailliblement s'ils se déposaient au fond de la cucurbite, où ils s'altéreraient par la chaleur, et donneraient des produits empyreumatiques qui, distillant en même temps que l'essence, en corrompraient l'odeur. Pour prévenir ces accidents, on place les végétaux dans des sacs, ou dans des vases métalliques percés de trous, et maintenus au-dessus du liquide de la cucurbite, dans l'espace traversé par la vapeur.

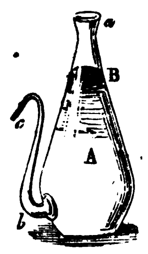


Fig. 684.

L'eau qui a distillé avec l'essence en dissout ordinairement une petite quantité, qui suffit pour lui communiquer son odeur. Cette eau est recueillie avec soin et trouve son placement dans le commerce. C'est ainsi qu'en distillant de la fleur d'oranger avec

l'eau, on recueille une certaine quantité d'*essence de fleur d'orange* qui se rassemble au sommet du récipient florentin, et une eau d'une odeur très-agréable, que l'on vend sous le nom d'*eau de fleur d'orange*.

Souvent, la quantité d'essence qui existe dans les parties végétales soumises à la distillation, est tellement petite qu'on n'obtient pas d'essence séparée, mais seulement une eau odorante. La même circonstance se présente quand l'essence a un point d'ébullition très-élevé; dans ce dernier cas, on remplace l'eau pure de la cucurbite par de l'eau saturée de sel, dont le point d'ébullition est à 110°, et l'on maintient au milieu de cette eau le vase qui renferme la fleur. La tension de la vapeur de l'essence est nécessairement plus forte dans cet espace plus échauffé, et la proportion qui en distille est plus considérable.

Quelques essences seraient très-facilement altérables par la chaleur; d'autres fois, les fleurs qui les renferment contiennent des principes altérables, et l'essence qui en distillerait serait loin de présenter l'odeur qui caractérise la fleur. On ne les distille pas, alors, et l'on se contente de séparer l'essence, en la dissolvant dans une huile fixe, non odorante par elle-même, l'huile d'œillette, par exemple. A cet effet, on étend la fleur, en couches minces, sur des draps de laine imprégnés d'huile d'œillette; on empile, les uns sur les autres, les draps ainsi chargés, et l'on exprime le tout à l'aide d'une presse.

Les huiles essentielles diffèrent beaucoup entre elles, tant par leur composition, que par leurs réactions chimiques; et, si l'on a égard à la nature des composés que l'on en dérive, on est conduit à les répartir parmi les séries les plus différentes des corps organiques. Un grand nombre d'essences ne renferment que du carbone et de l'hydrogène; d'autres renferment, en outre, de l'oxygène; enfin, quelques-unes contiennent du soufre. C'est d'après ces trois caractères de composition, que nous allons les diviser en trois groupes : dans le premier, nous placerons les essences composées seulement d'hydrogène et de carbone; dans le second, les essences qui renferment, en outre, de l'oxygène; dans le troisième, les essences sulfurées.

ESSENCES HYDROCARBONÉES.

§ 1563. La composition de la plupart de ces essences correspond à la formule C^8H^4, nous trouvons donc, ici, un grand nombre de substances isomères, dont les propriétés chimiques sont souvent

tellement semblables, qu'il faut avoir recours à des caractères très-sensibles pour constater leur non-identité. La mobilité de leur constitution moléculaire est même telle, qu'il suffit souvent de les distiller, ou de les engager dans des combinaisons dont on les sépare ensuite, pour les modifier dans leur nature.

Essence de térébenthine, ou *térébenthène*, $C^{20}H^{16}$.

§ 1564. C'est la plus importante des essences, à cause de ses applications dans les arts; on s'en sert pour la préparation des vernis, et, en général, pour dissoudre certaines substances, qu'elle abandonne ensuite, après son évaporation spontanée, sur les corps à la surface desquels on a appliqué la dissolution.

Les arbres de la famille des conifères, principalement les pins, laissent exsuder une substance visqueuse, appelée *térébenthine*, et qui consiste essentiellement en une résine, la *colophane*, dissoute dans de l'essence de térébenthine. En distillant la térébenthine avec de l'eau, la plus grande partie de l'essence est entraînée par la vapeur d'eau; dans cet état, elle renferme encore un peu de résine, formée, en partie, par oxydation de l'essence au contact de l'air. Pour la purifier, on la distille de nouveau avec de l'eau, on la dessèche en la laissant séjourner quelque temps sur du chlorure de calcium, et on la distille une dernière fois à sec, en évitant, autant que possible, le contact de l'air.

L'essence que l'on extrait des diverses térébenthines du commerce est loin d'être identique; elle paraît varier selon la nature de l'arbre qui l'a produite. L'essence de térébenthine de France, produite par le *pinus maritima* qui croît dans le midi de la France, est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur caractéristique, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité à 0° est 0,875; la densité de sa vapeur est 4,6978. Si l'on admet que son équivalent est représenté par 4 vol. de vapeur, comme celui des hydrogènes carbonés que nous avons étudiés jusqu'ici, il faut écrire sa formule $C^{20}H^{16}$. L'essence de térébenthine, que nous appellerons, pour abréger, *térébenthène*, bout vers 150°; mais ce point d'ébullition est rarement constant. Elle dévie vers la gauche la lumière polarisée, mais les diverses essences diffèrent entre elles par l'intensité de leur pouvoir rotatoire; quelques-unes même opèrent la déviation à droite, telle est l'essence extraite du *pinus tada*, qui est principalement employée en Angleterre, et qui provient de la Caroline. Il y a plus, le même térébenthène ne conserve pas un pouvoir rotatoire identique quand on le soumet à des distillations successives, et sa constitu-

tion moléculaire paraît se modifier par le seul fait de la distillation. Ces modifications sont bien plus prononcées quand on opère la distillation sous de hautes pressions, et, par suite, à des températures peu élevées. Une essence de térébenthine ayant été maintenue en ébullition, pendant plusieurs heures, sous une pression de 8 à 10 atmosphères, plus de la moitié s'en est changée en un produit isomère qui ne bouillait plus avant 240°.

Le térébenthène ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'eau; il lui communique, cependant, son odeur caractéristique; il se dissout en grande quantité dans l'alcool, l'éther et les huiles fixes. Il dissout une proportion considérable de soufre, de phosphore, et d'un grand nombre de composés organiques.

§ 1565. Le terébenthène, abandonné longtemps au contact de l'eau, laisse déposer des cristaux incolores, qui ont été appelés, improprement, *hydrate de térébenthène*, parce que leur composition correspond à la formule $C^{20}H^{16}.6HO$. On obtient une quantité plus considérable de ce composé en faisant un mélange de 8 parties d'essence de térébenthine, 2 parties d'acide azotique ordinaire, et 1 partie d'alcool à 0,80. On abandonne ce mélange à lui-même, pendant plusieurs mois, en l'agitant fréquemment; il se forme un magma cristallin, que l'on exprime dans du papier joseph, et que l'on redissout dans l'eau bouillante, dont il se dépose en petits cristaux prismatiques par le refroidissement. En le dissolvant dans l'alcool bouillant, il donne des cristaux volumineux, qui fondent à 103°. A une température un peu plus élevée, ces cristaux perdent 2 éq. d'eau, et produisent un nouvel *hydrate* $C^{20}H^{16}.4HO$, qui distille vers 250° sans altération; sa densité de vapeur a été trouvée de 6,26; de sorte que l'équivalent $C^{20}H^{16}.4HO$ est représenté par 2 volumes.

§ 1566. Le térébenthène se combine facilement avec le gaz acide chlorhydrique, et en absorbe de très-grandes quantités, avec élévation de température. La liqueur, saturée, abandonne en refroidissant, des cristaux, en proportion très-variable, suivant la nature de l'essence; on les redissout dans l'alcool bouillant, et on les fait cristalliser de nouveau. Ces cristaux fondent à 150°, et la matière bout vers 170°, mais une portion se décompose. Leur composition correspond à la formule $C^{20}H^{16}.HCl$; c'est donc un *chlorhydrate de térébenthène*, auquel on dónne quelquefois le nom de *camphre artificiel*; il dévie à gauche le plan de polarisation. L'acide azotique bouillant ne lui fait subir aucune altération. Le liquide qui surnage les cristaux, dans la préparation du camphre artificiel, est lui-même un *chlorhydrate de térébenthène liquide*, de même compo-

sit-on que le chlorhydrate solide, mais qui ne se solidifie à aucune température.

Si l'on fait passer sur de la chaux caustique chauffée au rouge le chlorhydrate solide de térébenthène, il s'en sépare un hydrogène carboné liquide, qui a la même composition et le même point d'ébullition que le térébenthène primitif, mais qui en diffère en ce qu'il n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée ; on lui a donné le nom de *camphylène* ou de *camphène*. Ce corps se combine, de même, avec l'acide chlorhydrique gazeux, et donne, à la fois, un chlorhydrate solide, et un chlorhydrate liquide, qui ont pour formule $C^{20}H^{16}.HCl$; il se compose donc, d'au moins deux liquides distincts, comme le térébenthène lui-même. En décomposant, de la même manière, par la chaux, le chlorhydrate liquide de térébenthène, on en sépare une essence sans action sur la lumière polarisée, mais qui ne donne que du chlorhydrate liquide par l'acide chlorhydrique ; cette nouvelle essence a été appelée *térébylène*. Les acides brômhydrique et iodhydrique, donnent des combinaisons semblables à celles de l'acide chlorhydrique.

L'essence de térébenthine peut se combiner avec une quantité double d'acide chlorhydrique, et former un composé cristallisé qui a pour formule $C^{20}H^{16}.2HCl$. Il suffit pour cela de verser sur une dissolution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique une couche d'essence de quelques millimètres d'épaisseur, et d'agiter de temps en temps le flacon qui renferme le mélange. Au bout d'un mois, l'essence est remplie d'une foule de cristaux minces et nacrés, que l'on purifie par expression dans du papier joseph et par un séjour de quelques heures à l'air. Ces cristaux de bichlorhydrate sont dépourvus du pouvoir rotatoire et fondent entre 42° et 44°. On les obtient également en faisant passer jusqu'à saturation du gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution d'essence de térébenthine dans l'alcool ou l'éther. Si l'on étend ensuite d'eau cette dissolution, il s'en précipite un liquide qui, exposé pendant quelque temps à l'air, abandonne des cristaux de bichlorhydrate.

Le camphylène, dans les mêmes circonstances, ne donne que du monochlorhydrate.

§ 1567. Le térébenthène éprouve, au contact de l'acide sulfurique, des modifications isomériques très-curieuses. Si l'on mélange, dans un ballon constamment refroidi, de l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ environ de son poids d'acide sulfurique, et qu'on abandonne ce mélange à lui-même, pendant 24 heures, en l'agitant fréquemment, on obtient un liquide rouge et visqueux. Après quelque temps de repos, on décante l'essence qui surnage, et on laisse dans

le ballon un résidu noir, chargé d'acide. Si l'on soumet à la distillation l'essence décantée, il se dégage, d'abord, un peu d'acide sulfureux, puis il passe une essence qui a la même composition, la même densité, et le même point d'ébullition que le térébenthène, mais qui diffère de ce dernier en ce qu'elle n'exerce aucun pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, et en ce qu'elle forme, avec le gaz acide chlorhydrique, un composé dont la formule est $2C^{20}H^{16}.HCl$, et qui renferme, par conséquent, moitié moins d'acide chlorhydrique que le chlorhydrate de térébenthène. On a donné à cette essence le nom de *térébène*.

Le térébène ne compose pas, lui seul, l'essence modifiée par l'acide sulfurique; lorsqu'il s'est séparé par la distillation, on élève la température jusqu'à 310°, et l'on obtient un nouveau produit, composé d'une huile visqueuse, que l'on décolore en la distillant sur de l'alliage de potassium et d'antimoine (§ 1017). Ce liquide est *dichroïque* à un haut degré; la lumière qui le traverse normalement est incolore, mais celle qui s'y réfracte obliquement, et surtout, celle qui s'y réfléchit sous certaines incidences, présente une belle couleur indigo. Sa densité est 0.940 à 9°; il n'a pas de pouvoir rotatoire; il absorbe le gaz acide chlorhydrique, mais sans former de composé stable, car le carbonate de chaux enlève facilement l'acide chlorhydrique. On a donné à cette huile, qui présente d'ailleurs la même composition que le térébenthène, le nom de *colophène*, on l'obtient en grande quantité par la distillation directe de la colophane.

Le chlore agit vivement sur le térébenthène et sur ses isomères; sous son action, il se dégage du gaz chlorhydrique, et il se forme un liquide visqueux, incolore, et d'une odeur camphrée, dont la formule est $C^{20}H^{12}Cl^{4}$; c'est donc le *térébenthène quadrichloré*.

Essence de citron, ou *citrène* $C^{20}H^{16}$.

§ 1568. L'écorce de citron renferme une essence d'une odeur agréable, et qui a la même composition que le térébenthène; nous lui donnerons le nom de *citrène*. On l'extrait en soumettant à la presse la partie jaune de l'écorce de citron; on le sépare plus ordinairement en distillant cette écorce avec l'eau, mais l'essence a alors une odeur moins suave. Le citrène bout vers 170°; sa densité est 0,847 à 22°; la densité de sa vapeur est la même que celle du térébenthène, ce qui nous détermine à lui donner la même formule $C^{20}H^{16}$; mais il dévie à droite le plan de polarisation. Il se combine avec le gaz chlorhydrique en formant un chlorhydrate liquide, et

un chlorhydrate solide de même composition. Ces *chlorhydrates de citrène* contiennent 2 éq. d'acide chlorhydrique ; leur formule est donc $C^{20}H^{16}.2HCl$. On n'a pas réussi jusqu'ici à préparer le monochlorhydrate.

Essence d'orange ou *de néroli*, $C^{20}H^{16}$.

§ 1569. L'écorce d'orange renferme, comme celle du citron, une essence à laquelle elle doit son odeur, et qui a la même formule $C^{20}H^{16}$. Elle donne, avec l'acide chlorhydrique, un produit solide et un produit liquide qui ont la même composition que les chlorhydrates de citrène. Elle dévie le plan de polarisation vers la droite.

On trouve, dans le zeste de bergamote, dans les baies du genévrier, dans les graines du persil, et dans un grand nombre d'autres végétaux, des essences dont la composition correspond à la formule $C^{5}H^{4}$, mais qui se distinguent, par certaines propriétés chimiques et par leurs pouvoirs rotatoires, des essences que nous venons d'étudier. Les essences de bergamote, de bigarade, de cédrat, de limette, de carvi, exercent la rotation vers la droite. On obtient des essences de la même composition, dans les distillations de plusieurs matières organiques. Certains bitumes donnent un liquide jaunâtre, le *pétrolène*, que l'on obtient parfaitement incolore en le distillant sur du potassium, et qui a la même composition que l'essence de térébenthine. Mais il bout à 280°, et a une densité de vapeur double ; il convient donc d'écrire sa formule $C^{40}H^{32}$.

ESSENCES OXYGÉNÉES.

§ 1570. Ces essences sont extrêmement nombreuses, et leurs propriétés chimiques sont des plus variées. Nous n'étudierons ici, avec quelque détail, que les plus importantes, et celles qui sont le mieux connues.

Camphres.

§ 1571. On donne le nom de *camphres*, ou de *stéaroptènes*, à des composés neutres, solides à la température ordinaire, volatils, possédant une odeur analogue à celle du camphre ordinaire, et se prêtant aux mêmes usages. Nous ne parlerons ici que du camphre ordinaire ou camphre du Japon, et du camphre de Bornéo.

Camphre du Japon, $C^{20}H^{16}O^{2}$.

§ 1572. Le camphre du Japon s'extrait du *laurus camphora*. Le bois de cet arbre en renferme une quantité assez considérable pour qu'on puisse en observer les petits cristaux dans ses interstices. On coupe la tige et les branches, on les refend en plusieurs parties, et on les distille, avec de l'eau, dans des chaudières de fer, recouvertes d'un chapiteau en terre, rempli de paille et de branchages, sur lesquels le camphre se sublime et se dépose en cristaux ; c'est ce qu'on appelle le *camphre brut*. On le distille avec un peu de chaux et de charbon, dans des fioles de verre à fond plat, analogues à celles qu'on emploie pour la sublimation du chlorhydraté d'ammoniaque (§ 516) ; le camphre se sublime à la partie supérieure de ces fioles, et forme les masses cristallines, incolores et transparentes, que l'on trouve dans le commerce. Le camphre n'a, à la température ordinaire, qu'une faible tension de vapeur, et, cependant, il répand une odeur intense et caractéristique. Lorsqu'on le conserve dans un flacon fermé, la vapeur vient se condenser sur les parties ordinairement plus froides, et y forme des petits cristaux brillants, remarquables par leur netteté. Le camphre fond à 175° et bout vers 205° ; sa densité est 0,986, et la densité de sa vapeur 5,32 ; il possède une élasticité qui le rend difficile à pulvériser. Sa composition chimique correspond à la formule $C^{10}H^{8}O$, mais on l'écrit ordinairement $C^{20}H^{16}O^{2}$; son équivalent correspond alors à 4 vol. de vapeur. Le camphre ne se dissout que très-peu dans l'eau, mais il se dissout en proportion considérable dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. Il brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Le camphre des laurinées, dissous dans l'alcool, exerce la rotation vers la droite.

Le camphre est difficilement attaquable par le chlore ; dissous dans du chlorure de phosphore $PhCl^{3}$, et soumis à l'action du chlore, il donne du *camphre chloré* $C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}$, que l'on sépare, du perchlorure de phosphore $Ph^{2}Cl^{5}$ qui s'est formé, par des lavages avec l'eau et des solutions faibles de carbonate de potasse.

Le camphre absorbe le gaz acide chlorhydrique et donne un liquide incolore qui a pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}.HCl$; ce composé se détruit facilement par l'eau, et le camphre se sépare.

§ 1573. Les dissolutions alcalines n'exercent pas d'action sur le camphre ; mais, si l'on fait passer de la vapeur de camphre sur de la chaux potassée, chauffé à 400° dans un tube de verre, il se forme un acide, l'*acide campholique*, qui se combine avec la matière alca-

line, et qu'on en sépare ensuite en dissolvant la matière dans l'eau, et la sursaturant par l'acide chlorhydrique. L'acide campholique se précipite; on le redissout dans un mélange d'alcool et d'éther, dont il se sépare en cristaux. Il fond à 80°, et bout à 250°. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cristallisé, il a pour formule $C^{20}H^{18}O^{4}$, que l'on doit écrire $C^{20}H^{17}O^{3}.HO$; cette formule correspond à 4 vol. de vapeur, car la densité de la vapeur de l'acide campholique est 5,9. La formule de l'acide campholique ne diffère de celle du camphre qu'en ce qu'elle renferme de plus les éléments de 1 éq. d'eau. Le campholate d'argent a pour formule $AgO.C^{20}H^{17}O^{3}$.

Le campholate de chaux $CaO.C^{20}H^{17}O^{3}$ se décompose par la chaleur, en carbonate de chaux, et en un liquide particulier, la *campholone*, $C^{18}H^{17}O$:

$$CaO.C^{20}H^{17}O^{3} = CaO.CO^{2} + C^{18}H^{17}O.$$

L'acide campholique, distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, abandonne de l'eau et de l'acide carbonique, et il se forme un hydrogène carboné $C^{18}H^{16}$, le *campholène*, qui bout à 135°.

§ 1574. L'acide azotique dissout le camphre, à froid, et l'abandonne quand on l'étend d'eau; mais, sous l'influence de la chaleur, il se produit un acide particulier, l'*acide camphorique*. Pour préparer cet acide on fait bouillir, pendant longtemps, du camphre avec 10 fois son poids d'acide azotique; on recueille, à mesure qu'il distille, l'acide azotique, et on le reverse dans la cornue. A la fin de l'opération, on évapore pour chasser l'excès d'acide azotique, et l'acide camphorique se sépare en masse cristalline. Pour le purifier, on le dissout dans du carbonate de potasse, et on le sépare de nouveau, par l'acide azotique. L'acide camphorique est assez soluble dans l'eau bouillante, mais la plus grande partie se sépare pendant le refroidissement; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Sa composition correspond à la formule $C^{20}H^{16}O^{8}$; le camphre, en se changeant en acide camphorique, se combine donc avec 6 éq. d'oxygène qu'il enlève à l'acide azotique. La formule de l'acide camphorique doit être écrite $C^{20}H^{14}O^{6}.2HO$, c'est un acide bibasique, et la formule générale de ses sels est $2RO.C^{20}H^{14}O^{6}$. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en eau et en un corps cristallisé, bouillant à 270°, et que sa composition $C^{20}H^{14}O^{6}$ peut faire considérer comme l'*acide camphorique anhydre*. L'acide camphorique dissous dans l'alcool exerce la rotation vers la droite.

§ 1575. On extrait des labiées une espèce de camphre qui paraît

identique, par sa composition chimique, avec le camphre des laurinées, mais il exerce la rotation vers la gauche.

Camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^{2}$.

§ 1576. Le *dryabalanops camphora* laisse écouler une essence plus ou moins visqueuse, qui contient une matière cristallisable, dont les propriétés sont analogues à celles du camphre du Japon. On a donné à cette matière cristalline le nom de *camphre de Bornéo*; elle se trouve souvent à l'état cristallisé dans les vieux troncs du *dryabalanops camphora*. Le camphre qui nous vient de Bornéo et de Sumatra est sous forme de petits fragments cristallins, incolores et transparents; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en grande proportion dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 195° et bout à 215° environ. Le camphre de Bornéo ne diffère du camphre du Japon qu'en ce qu'il contient 2 éq. d'hydrogène de plus; en le chauffant avec de l'acide azotique, on brûle ces 2 éq. d'hydrogène, et l'on transforme le camphre de Bornéo en camphre du Japon. La partie liquide de l'essence du *dryabalanops camphora* se compose essentiellement d'un hydrogène carboné liquide, $C^{20}H^{16}$, auquel on a donné le nom de *bornéène*, et qui bout vers 160°; ce liquide est donc encore isomère avec l'essence de térébenthine. Comme cette dernière, il dévie à gauche le plan de polarisation, mais son pouvoir rotatoire est plus considérable. L'acide azotique, par un contact prolongé, à une douce chaleur, change le bornéène en camphre du Japon; il y a simplement absorption d'hydrogène.

De quelques autres stéaroptènes, analogues au camphre.

§ 1577. On trouve, dans un grand nombre de végétaux, des stéaroptènes qui présentent des propriétés analogues aux camphres; nous ne faisons que les indiquer, car, jusqu'ici, ils offrent peu d'intérêt et sont peu connus.

La menthe poivrée renferme un stéaroptène auquel on donne la formule $C^{20}H^{20}O^{2}$, et une essence liquide, le *menthène* $C^{20}H^{18}$, qui bout à 163°. L'essence de menthe exerce la rotation à gauche.

L'essence de cèdre se compose d'une substance cristallisable, $C^{32}H^{26}O^{2}$, et d'un hydrogène carboné liquide, le *cédrène* $C^{32}H^{24}$ qui bout à 248°.

L'essence d'absinthe, purifiée, bout à 204°; elle exerce un pouvoir rotatoire vers la droite; sa formule est $C^{20}H^{16}O^{2}$, elle est donc isomère avec le camphre du Japon.

La racine d'aunée (*inula hellenium*) renferme une substance blanche, cristallisable, l'*hélénine*, très-soluble dans l'alcool et l'éther, fondant à 72° et bouillant vers 280°. Sa formule est $C^{42}H^{24}O^{6}$.

On extrait de la rose une essence composée d'une partie liquide et d'une partie qui se solidifie à 35°; la composition de ces deux substances n'est pas connue exactement.

L'essence de lavande contient une proportion notable de camphre du Japon, et une huile volatile, l'essence proprement dite, qui a reçu quelques applications dans les arts.

Série benzoïque.

Essence d'amandes amères, $C^{14}H^{6}O^{2}$.

§ 1578. Les amandes amères renferment une huile grasse non volatile, et elles donnent, par distillation avec l'eau, une huile essentielle. En les soumettant à la presse, on en exprime l'huile grasse, et, l'on distille ensuite, dans un alambic, la pulpe délayée avec de l'eau; il passe, avec l'eau, une huile volatile qui se dépose au fond du récipient. Cette huile est l'*essence d'amandes amères*, mêlée d'acide cyanhydrique et de deux nouvelles substances, la *benzoïne*, et l'*acide benzoïque* que nous apprendrons bientôt à connaître. On sépare ces substances en distillant l'essence brute avec de la chaux et du sulfate de protoxyde de fer, réduits en pâte par l'eau; on enlève à l'aide d'une pipette, l'huile distillée, et on la distille de nouveau dans une cornue de verre, en recueillant à part les premières portions qui renferment de l'eau.

L'essence d'amandes amères, est un liquide incolore, très-fluide, et d'une odeur particulière qui rappelle celle de l'acide cyanhydrique; sa densité est 1,043; elle bout à 176°. L'eau en dissout environ $\frac{1}{30}$ de son poids; l'alcool et l'éther en dissolvent une quantité indéfinie. Sa formule est $C^{14}H^{6}O^{2}$. Elle n'exerce pas de pouvoir rotatoire.

L'essence d'amandes amères absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$:

$$C^{14}H^{6}O^{2} + 2O = C^{14}H^{5}O^{3}.HO.$$

L'acide benzoïque anhydre dérive donc de l'essence d'amandes amères, par la substitution de 1 éq. d'oxygène à la place de 1 éq. d'hydrogène. Il se forme aussi de l'acide benzoïque quand on fait bouillir l'essence d'amandes amères avec une dissolution de potasse. A une haute température, la potasse hydratée transforme complète-

ment l'essence d'amandes amères en acide benzoïque, mais alors, il se dégage de l'hydrogène. Le chlore, au contact de l'eau, opère cette transformation en très-peu de temps.

§ 1579. Le chlore sec agit vivement sur l'essence d'amandes amères; il se dégage de l'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement de ce gaz a cessé, on chauffe la liqueur pour chasser le chlore dissous, et l'on obtient un liquide d'une odeur pénétrante et désagréable, ayant pour densité 1,106 et bouillant à 195°; c'est l'*essence d'amandes amères monochlorée* $C^{14}H^{5}ClO^{2}$. L'eau décompose cette substance, surtout à chaud; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque,

$$C^{14}H^{5}ClO^{2}+2HO=C^{14}H^{5}O^{3}.HO+HCl.$$

On n'a pas cherché si l'essence d'amandes amères donne, avec le chlore, des produits plus chlorés. Le brôme transforme l'essence en *essence monobrômée* $C^{14}H^{5}BrO^{2}$. On obtient une *essence monoiodée* $C^{14}H^{5}IoO^{2}$ en distillant l'essence monochlorée sur de l'iodure de potassium; c'est un composé qui cristallise en lames. En remplaçant l'iodure de potassium par du sulfure de plomb, ou par du cyanure de mercure, on obtient une *essence monosulfurée* $C^{14}H^{5}SO^{2}$, ou *monocyanurée* $C^{14}H^{5}CyO^{2}$. Certains chimistes envisagent autrement la composition de ces divers corps; ils admettent l'existence d'un radical hypothétique $C^{14}H^{5}O^{2}$ qu'ils nomment *benzoyle;* ce radical, combiné avec l'hydrogène, forme l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^{5}O^{2}.H$, qui se trouve ainsi être un *hydrure de benzoyle*. L'acide benzoïque est de l'*oxyde de benzoyle*, $C^{14}H^{5}O^{2}.O$. Les essences chlorée, brômée, sulfurée, cyanurée, sont des *chlorure, brômure, sulfure, cyanure de benzoyle*. On pourrait aussi regarder toute la série benzoïque comme dérivée, par substitution, d'un hydrogène carboné $C^{14}H^{8}$, auquel on donnerait le nom de *benzoène*. L'essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$ serait alors le *benzoène bioxé;* l'acide benzoïque $C^{14}H^{6}O^{3}$ le *benzoène trioxé ;* le chlorure de benzoyle $C^{14}H^{5}O^{2}Cl$ serait le *benzoène bioxé monochloré*, etc., etc.

§ 1580. L'essence d'amandes amères, chlorée, absorbe une grande quantité de gaz ammoniac, et se change en un composé cristallin blanc $C^{14}H^{7}AzO^{2}$, la *benzamide :*

$$C^{14}H^{5}ClO^{2}+2AzH^{3}=AzH^{3}.HCl+C^{14}H^{5}O^{2}.AzH^{2}.$$

En traitant par l'eau le produit solide de la réaction, on dissout le sel ammoniac qui s'est formé pendant l'opération, et il ne reste que la benzamide, que l'on fait cristalliser en la dissolvant dans

l'alcool. La benzamide, $C^{14}H^{8}O^{2}.AzH^{2}$, présente, avec le benzoate d'ammoniaque $(AzH^{3}.HO).C^{14}H^{5}O^{3}$, la même relation que la sulfamide $SO^{2}.AzH^{2}$ présente avec le sulfate d'ammoniaque $(AzH^{3}.HO).SO^{3}$. La benzamide se dissout dans l'eau bouillante, et s'en sépare en cristaux pendant le refroidissement. Elle fond à 115° et bout sans altération à une température plus élevée. La benzamide, traitée par une lessive alcaline à froid, ne s'altère pas : mais, à la température de l'ébullition, elle donne du benzoate de potasse, et de l'ammoniaque. L'acide sulfurique la décompose de même, il se forme du sulfate d'ammoniaque et de l'acide benzoïque.

Le perchlorure de phosphore réagit avec une grande énergie sur l'essence d'amandes amères. On obtient du chloroxyde de phosphore (§ 226 *bis*) et une huile volatile neutre $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ bouillant à 206°, et qui ne diffère de l'essence d'amandes amères qu'en ce que les 2 éq. d'oxygène de cette dernière sont remplacés par 2 éq. de chlore :

$$C^{14}H^{6}O^{2}+PhCl^{5}=PhCl^{3}O^{2}+C^{14}H^{6}Cl^{2}.$$

Ce dernier produit, traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, l'attaque vivement, et donne naissance à du chlorure de potassium, tandis que 2 éq. de soufre viennent prendre la place du chlore éliminé :

$$C^{14}H^{6}Cl^{2}+2KS=2KCl+C^{14}H^{6}S^{2}.$$

§ 1581. L'essence d'amandes amères, maintenue pendant plusieurs semaines à une température de 40 à 50°, avec 20 fois son volume d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque, donne naissance à un grand nombre de cristaux. On traite la matière par l'éther, qui enlève l'essence non altérée, et laisse les cristaux. On dissout ceux-ci dans l'alcool froid, qui, par l'évaporation, abandonne la matière pure. La composition de cette substance est représentée par la formule $C^{42}H^{18}Az^{2}$; on lui a donné le nom d'*hydrobenzamide ;* sa formation est représentée par l'équation suivante :

$$3C^{14}H^{6}O^{2}+2AzH^{3}=C^{42}H^{18}Az^{2}+6HO.$$

L'hydrobenzamide, dissoute dans l'alcool, se change facilement, par l'ébullition, en ammoniaque et en essence d'amandes amères. Si l'on fait bouillir l'hydrobenzamide avec une lessive de potasse caustique, il se forme des flocons cristallins, que l'on purifie par une cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux incolores ayant pour formule $C^{42}H^{18}Az^{2}$ comme l'hydrobenzamide primitive, mais qui diffèrent beaucoup de celle-ci par l'ensemble de leurs pro-

priétés. Cette nouvelle substance, appelée *amarine*, est une véritable base organique qui forme des sels cristallisables avec les acides. Le chlorhydrate d'amarine a pour formule $C^{42}H^{18}Az^{2}.HCl + HO$; l'azotate, qui est peu soluble dans l'eau, a pour formule

$$(C^{42}H^{18}Az^{2}.HO).AzO^{5}.$$

§ 1582. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à l'eau qui a distillé avec l'essence d'amandes amères dans la préparation de ce dernier corps, et qu'on évapore jusqu'à siccité, à une douce chaleur, le résidu se compose de chlorhydrate d'ammoniaque, et d'une substance particulière, appelée *acide formobenzoylique;* on enlève cette dernière substance par l'éther, qui la dissout et l'abandonne sous forme de paillettes cristallines, d'une odeur d'amande amère, et ayant une réaction fortement acide. Ce corps se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa composition correspond à la formule $C^{16}H^{8}O^{6}$ ou plutôt $C^{16}H^{7}O^{5}.HO$, l'équivalent d'eau étant remplacé, dans les sels, par 1 éq. de base. La formule de cet acide peut être écrite $C^{14}H^{6}O^{2}.C^{2}HO^{3}.HO$; ce qui le représente comme formé par la combinaison de 1 éq. d'essence d'amandes amères et de 1 éq. d'acide formique ; c'est, en effet, la constitution que lui assigne la manière dont il se comporte dans un grand nombre de réactions chimiques ; ainsi, par les réactifs oxydants, il donne de l'acide carbonique produit par la combustion de l'acide formique, et de l'essence d'amandes amères.

Acide benzoïque, $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$.

§ 1583. Nous avons vu que l'essence d'amandes amères absorbait promptement l'oxygène de l'air, et se transformait en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$; la même transformation se produit lorsqu'on expose cette substance à des réactifs oxydants. L'acide benzoïque, s'extrait, en outre, d'un grand nombre de substances végétales et animales ; ordinairement il n'y existe pas tout formé, mais il se produit sous l'influence des réactions chimiques. C'est de la résine de benjoin qu'on le retire dans les laboratoires. On emploie, à cet effet, divers procédés ; le plus simple consiste à placer, dans une capsule en terre ou en fonte, 2 kil. de benjoin grossièrement pulvérisé, à recouvrir la capsule d'une feuille de papier joseph dont on colle les bords sur ceux de la capsule, puis à recouvrir celle-ci d'un cône en carton. On chauffe la capsule, dans un bain de sable, pendant 3 ou 4 heures ; les vapeurs d'acide benzoïque viennent se condenser sur les parois du cône, après avoir traversé le papier

joseph, lequel retient une petite quantité de matières huileuses empyreumatiques qui saliraient le produit. Ce procédé donne l'acide benzoïque très-pur, sous forme de cristaux d'un blanc de neige et d'une odeur agréable ; mais il ne fournit qu'une petite portion de l'acide benzoïque que le benjoin est susceptible de porduire ; 1 kil. de benjoin ne donne, par ce procédé, que 40 gr. d'acide benzoïque.

La même quantité de benjoin donne jusqu'à 140 gr. d'acide benzoïque par le traitement suivant. La résine de benjoin, réduite en poudre fine, est mêlée avec le $\frac{1}{4}$ de son poids de carbonate de soude, et une quantité d'eau suffisante pour en former une pâte liquide. On chauffe doucement cette pâte pendant plusieurs heures, en l'agitant continuellement pour éviter la fusion de la résine. On traite ensuite par une plus grande quantité d'eau, pour dissoudre le benzoate de soude, et l'on en sépare l'acide benzoïque par une addition convenable d'acide sulfurique.

On peut aussi traiter la résine de benjoin par 3 fois son poids d'alcool à 0,75, et saturer l'acide benzoïque avec du carbonate de soude dissous dans 8 parties d'eau. On ajoute, à la fin, 2 parties d'alcool, et l'on soumet le liquide décanté à une distillation pour séparer la plus grande partie de l'alcool. La résine qui était dissoute dans la liqueur alcoolique se sépare, et il ne reste en dissolution que le benzoate de soude ; on décompose ce sel par l'acide sulfurique, et l'acide benzoïque se sépare presque complétement de la liqueur froide. Par ce procédé, 1 kil. de benjoin donne jusqu'à 180gr d'acide benzoïque.

L'acide benzoïque cristallise en lamelles ou en aiguilles soyeuses, flexibles et brillantes ; il a peu d'odeur par lui-même, mais il conserve, en général, l'odeur du benjoin, surtout lorsqu'il a été préparé par simple distillation. Il rougit faiblement le tournesol, fond à 120° et bout à 240° ; mais, à une température de 150 à 200°, il donne déjà des vapeurs abondantes. La densité de sa vapeur est 4,27 ; son équivalent $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$ correspond donc à 4 vol. de vapeur. L'acide benzoïque exige, pour se dissoudre, 25 parties d'eau bouillante et 200 parties d'eau froide ; il se dissout dans 2 parties d'alcool, et est aussi très-soluble dans l'éther.

La formule générale des benzoates est $RO.C^{14}H^{5}O^{3}$. Les benzoates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont très-solubles dans l'eau, et cristallisent difficilement. Le benzoate de chaux est très-soluble dans l'eau chaude, mais l'eau froide n'en retient que le $\frac{1}{20}$ de son poids. Le benzoate d'argent se prépare par double décomposition, en versant une dissolution chaude d'azotate d'argent, dans une dis-

solution bouillante d'un benzoate alcalin ; le benzoate d'argent $AgO.C^{14}H^{5}O^{3}$ se précipite, pendant le refroidissement, sous forme d'aiguilles incolores.

Le chlore attaque l'acide benzoïque, sous l'influence des rayons solaires, et produit des acides benzoïques chlorés conservant les principales propriétés et la capacité de saturation de l'acide benzoïque libre. On obtient les mêmes produits, en chauffant l'acide benzoïque avec les hypochlorites alcalins ou avec des mélanges d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. On est parvenu ainsi à séparer deux acides benzoïques chlorés :

L'acide benzoïque monochloré..... $C^{14}H^{4}ClO^{3}.HO$
L'acide benzoïque trichloré........ $C^{14}H^{2}Cl^{3}O^{3}.HO$

L'acide benzoïque est vivement attaqué à chaud par le perchlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique et du chloroxyde de phosphore se dégagent, et l'on obtient une quantité considérable de chlorure de benzoyle parfaitement pur. L'équation suivante rend compte de la formation de ces divers produits :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + PhCl^{5} = HCl + PhCl^{3}O^{2} + C^{14}H^{5}ClO^{2}.$$

Si l'on chauffe, à une température de 130°, un mélange de parties égales de chlorure de benzoyle $C^{14}H^{5}ClO^{2}$ et de benzoate de soude bien sec $NaO.C^{14}H^{5}O^{3}$, il se fait une solution limpide et du sel marin se sépare. Après le refroidissement on traite la matière d'abord par l'eau froide, puis par une dissolution faible de carbonate de soude. Il reste une matière blanche insoluble dans l'eau, et qu'on peut faire cristalliser en la faisant dissoudre dans de l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme d'une huile qui cristallise en prismes obliques quand la température s'est suffisamment abaissée. C'est l'*acide benzoïque anhydre* $C^{14}H^{5}O^{3}$. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + NaO.C^{14}H^{5}O^{3} = NaCl + 2C^{14}H^{5}O^{3}.$$

On peut remplacer le benzoate de soude par l'oxalate de potasse On a, dans ce cas,

$$C^{14}H^{5}ClO^{2} + KO.C^{2}O^{3} = KCl + C^{14}H^{5}O^{3} + CO + CO^{2}.$$

Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

On peut au reste préparer l'acide benzoïque anhydre par le procédé qui nous a donné l'acide acétique anhydre (§ 1315 *bis*), c'est-à-dire en décomposant le benzoate de soude par l'oxychlorure de phosphore.

L'acide benzoïque anhydre fond à 42°, il distille sans altération vers 310°.

Éther vinobenzoïque, $C^4H^5O.C^{14}H^5O^3$.

§ 1584. Pour préparer cet éther, on chauffe, dans un appareil distillatoire, 2 parties d'alcool, 1 partie d'acide benzoïque et 6 parties d'acide chlorhydrique concentré; on reverse plusieurs fois dans la cornue le liquide acide qui a distillé, et l'on arrive ainsi à transformer presque complétement l'acide benzoïque en éther benzoïque. Mais il vaut mieux disposer l'opération comme le représente la figure 685; le mélange est placé dans un ballon A, disposé sur un bain-marie; on met ce ballon en communication avec un réfrigérant disposé de manière que le liquide distillé y retombe à mesure; on traite la liqueur d'abord par de l'eau, puis par une dissolution faible de carbonate de soude pour enlever l'acide benzoïque resté libre; on dessèche ensuite l'éther benzoïque en le faisant digérer sur du chlorure de calcium.

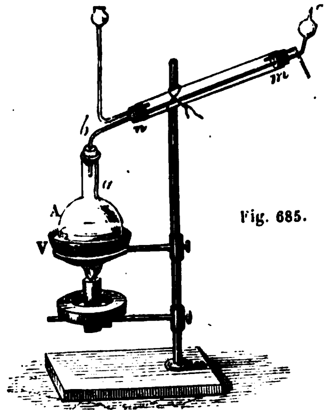


Fig. 685.

L'éther benzoïque est un liquide incolore, de consistance oléagineuse, bouillant à 210°. Sa densité est 1,054 à 10°. La densité de sa vapeur est 5,41 ; son équivalent correspond à 4 vol. de vapeur; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool.

Éther méthylbenzoïque, $C^2H^3O.C^{14}H^5O^3$.

§ 1585. En remplaçant, dans la préparation précédente, l'alcool vinique par l'alcool méthylique, on obtient l'éther méthylbenzoïque, liquide huileux bouillant à 198°.

Acide sulfobenzoïque, $(C^{14}H^4O^3.S^2O^5).2HO$.

§ 1586. Si l'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un ballon bien sec et refroidi, contenant de l'acide benzoïque, il se forme une masse demi-fluide, que l'on reprend par

l'eau; celle-ci dissout de l'acide sulfurique monohydraté et un acide particulier, l'*acide sulfobenzoïque*, tandis que l'acide benzoïque, non altéré, se sépare. On sature la liqueur acide avec du carbonate de baryte, et le sulfobenzoate de baryte reste seul dans la liqueur. En y versant de l'acide chlorhydrique, il se sépare des cristaux de *sulfobenzoate acide de baryte* $(BaO+HO).(C^{14}H^4O^3.S^2O^6)$; ce sel est redissous dans l'eau bouillante et cristallise de nouveau par refroidissement. On peut séparer l'*acide sulfobenzoïque* en décomposant une dissolution de ce sel, par l'acide sulfurique versé goutte à goutte; c'est un acide très-soluble dans l'eau; il ne se décompose pas, même à 150°; on l'obtient, par l'évaporation, sous forme d'une masse cristalline.

L'acide sulfobenzoïque forme 2 séries de sels dont les formules générales sont :

$$2RO.(C^{14}H^4O^3.S^2O^6),$$
$$(RO+HO).(C^{14}H^4O^3.S^2O^6).$$

C'est donc un acide bibasique.

On voit que, lorsque l'acide benzoïque $C^{14}H^5O^3.HO$ est traité par l'acide sulfurique anhydre, 2 éq. de ce dernier acide entrent dans le nouveau composé, mais après avoir cédé 1 éq. d'oxygène, lequel a formé de l'eau avec 1 éq. d'hydrogène abandonné par l'acide benzoïque ; on a, en effet :

$$C^{14}H^5O^3.HO+2SO^3=(C^{14}H^4O^3.S^2O^6).2HO.$$

Acide nitrobenzoïque, $C^{14}H^4(AzO^4)O^3.HO$.

§ 1587. L'acide azotique, étendu, attaque difficilement l'acide benzoïque; mais si l'on emploie l'acide azotique fumant, et en grand excès, l'acide benzoïque se dissout avec dégagement de vapeurs nitreuses, et la liqueur laisse déposer, en refroidissant, des cristaux d'acide nitrobenzoïque $C^{14}H^4(AzO^4)O^3.HO$, que l'on purifie par plusieurs cristallisations.

L'acide nitrobenzoïque, peu soluble dans l'eau froide, se dissout en assez grande quantité dans l'eau bouillante, et facilement dans l'alcool et dans l'éther. Le nitrobenzoate de chaux, cristallisé, a pour formule

$$CaO.C^{14}H^4(AzO^4)O^3+2HO$$
et celui de baryte $$BaO.C^{14}H^4(AzO^4)O^3+4HO.$$

D'après sa composition, on peut admettre que la molécule d'acide nitrobenzoïque $C^{14}H^4(AzO^4)O^3.HO$ n'est autre chose que celle de

l'acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$, dans laquelle 1 éq. d'hydrogène a été remplacé par le composé (AzO^{4}). Nous rencontrerons, par la suite, un grand nombre de cas où l'on peut admettre cette même substitution.

Si l'on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dan une dissolution alcoolique d'acide nitrobenzoïque, on forme de l'*éther nitrobenzoïque* $C^{4}H^{5}O.C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{3}$, qui se sépare en cristaux incolores, fusibles à 47°, et bouillant à 300°.

Acide binitrobenzoïque, $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3}.HO$.

§ 1588. Si l'on fait digérer, à une douce chaleur, 1 partie d'acide benzoïque avec 12 ou 15 parties d'un mélange, à parties égales, d'acide sulfurique de Nordhausen et d'acide azotique fumant, on opère le remplacement, dans la molécule d'acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$, de 2 éq. d'hydrogène par 2 éq. du composé (AzO^{4}), et l'on obtient l'acide binitrobenzoïque $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3}.HO$.

Acide brômobenzoïque, $C^{14}H^{4}BrO^{3}.HO$.

§ 1589. Si l'on place, dans un flacon bien sec, du benzoate d'argent, et du brôme contenu dans un tube ouvert, et, qu'après avoir fermé le flacon, on l'abandonne à lui-même, le benzoate d'argent absorbe les vapeurs de brôme ; il se forme du brômure d'argent et l'acide benzoïque se transforme en acide *brômobenzoïque* $C^{14}H^{4}BrO^{3}.HO$, dans lequel 1 éq. d'hydrogène de l'acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$ est remplacé par 1 éq. de brôme. En traitant par l'éther, on dissout seulement le nouvel acide, lequel reste sous forme d'une masse cristalline.

Benzoate d'essence d'amandes amères.

§ 1590. Lorsqu'on fait passer du chlore humide dans de l'essence d'amandes amères, il s'y développe, au bout de quelque temps, des cristaux insolubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool. La composition de cette substance peut être représentée par la formule $(2C^{14}H^{6}O^{2}.C^{14}H^{6}O^{3})$; 3 molécules d'essence se sont donc groupées en une seule, après qu'une de ces molécules a été transformée en acide benzoïque, par l'action oxydante du chlore humide. Sa constitution serait donc analogue à celles de l'acétal (§ 1412) et du méthylal (§ 1478).

Benzoïne, $C^{14}H^{6}O^{2}$.

§ 1591. Si l'on agite de l'essence brute d'amandes amères avec une dissolution alcoolique de potasse, l'essence se prend, après

quelques minutes, en une masse cristalline; la présence d'une certaine quantité d'acide cyanhydrique est nécessaire pour cette transformation. On purifie la nouvelle substance, en la faisant cristalliser dans l'alcool. Cette substance, à laquelle on a donné le nom de *benzoïne*, a exactement la même composition que l'essence d'amandes amères; elle fond à 120°, et peut être distillée sans altération. Insoluble dans l'eau froide, elle est très-légèrement soluble dans l'eau bouillante, et se dissout en assez forte proportion dans l'alcool. Fondue avec de l'hydrate de potasse, elle donne du benzoate de potasse. Si on l'abandonne, pendant longtemps, avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il se forme une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette matière, qu'on a nommée *benzoïnamide*, a pour formule $C^{42}H^{18}Az^{2}$; on peut admettre qu'elle s'est formée au moyen de 3 équivalents de benzoïne $3(C^{14}H^{6}O^{2})$, et de 2 éq. d'ammoniaque, d'après l'équivalence suivante :

$$3C^{14}H^{6}O^{2}+2AzH^{3}=C^{42}H^{18}Az^{2}+6HO.$$

§ 1592. La benzoïne, chauffée avec de l'acide azotique, se dissout; après le refroidissement, il se sépare un nouveau corps, le *benzile*, dont la formule est $C^{14}H^{5}O^{2}$; il résulte donc de la benzoïne par la simple soustraction de 1 éq. d'hydrogène. Le même composé s'obtient quand on fait agir le chlore sur la benzoïne chauffée jusqu'à fusion; l'équivalent d'hydrogène se dégage alors à l'état d'acide chlorhydrique. On purifie le benzile en le faisant cristalliser dans l'alcool; c'est une substance légèrement jaunâtre fondant vers 90°.

Le benzile n'est pas altéré, même à la température de l'ébullition, par une dissolution aqueuse de potasse; mais, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, il fixe 1 éq. d'eau, et se change en un acide, l'*acide benzilique*, dont la formule est $C^{28}H^{12}O^{6}$, et qui résulte de la combinaison des éléments de 2 éq. d'eau avec 2 éq. de benzile.

$$C^{28}H^{12}O^{6}=2C^{14}H^{5}O^{2}+2HO.$$

Le même acide se forme quand on chauffe la benzoïne avec une dissolution alcoolique de potasse; en saturant la dissolution chaude par l'acide chlorhydrique, et l'abandonnant au refroidissement, l'acide benzilique se dépose en cristaux. Cet acide fond à 120°; quand on le chauffe, il se décompose en donnant une certaine quantité d'acide benzoïque.

Benzine, $C^{12}H^6$.

§ 1593. Lorsqu'on chauffe l'acide benzoïque $C^{14}H^5O^3.HO$ avec 3 fois son poids d'hydrate de chaux, il se forme du carbonate de chaux, et il distille un liquide incolore, très-mobile, la *benzine*, qui a pour formule $C^{12}H^6$. On rectifie ce liquide sur de la chaux vive. La réaction est exprimée par l'équation

$$C^{14}H^5O^3.HO + 2CaO = 2CaO.CO^2 + C^{12}H^6.$$

La benzine se forme également lorsqu'on fait passer l'acide benzoïque, en vapeur, à travers un tube rempli de fragments de pierre ponce, et chauffé au rouge naissant; il ne se forme que de la benzine et de l'acide carbonique

$$C^{14}H^5O^3.HO = C^{12}H^6 + 2CO^2.$$

La benzine se rencontre aussi parmi les produits de la décomposition par la chaleur d'un grand nombre de substances organiques, ainsi, on en trouve une proportion considérable dans les huiles volatiles qui se forment dans la fabrication du gaz de l'éclairage.

La benzine bout à 86°; sa densité est 0,85; celle de sa vapeur 2,38; son équivalent correspond à 4 volumes de vapeur; à 0° elle se prend en une masse cristalline qui ne fond qu'à + 7°. Cette propriété permet souvent de l'isoler de ses mélanges avec d'autres liquides, lorsque, toutefois, elle y domine. Elle est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La benzine est facilement attaquée par le chlore sec, sous l'influence des rayons solaires. Si l'on verse de la benzine dans un grand flacon bien sec, rempli de chlore, et qu'on expose ce flacon au soleil, il s'y développe des vapeurs blanches, et les parois se recouvrent de cristaux blancs, qui ont pour formule $C^{12}H^6Cl^6$. La manière dont cette substance se comporte avec une dissolution alcoolique de potasse, conduit à écrire cette formule $C^{12}H^3Cl^3.3HCl$; cette dissolution la décompose en effet en lui enlevant 3HCl; si l'on étend la liqueur avec de l'eau, il s'en sépare un liquide huileux, incolore, insoluble dans l'eau, dont la formule est $C^{12}H^3Cl^3$, et qui a pour densité de vapeur, 6,37; son équivalent correspond à 4 volumes de vapeur. C'est donc la *benzine trichlorée*, et le corps cristallin formé par l'action directe du chlore sur la benzine, peut être regardé comme un *trichlorhydrate de benzine trichlorée*. Cette même décomposition du composé cristallin a lieu quand on le distille plusieurs fois tout seul, ou mieux, sur de la chaux.

Le brôme donne, avec la benzine, un produit analogue

$C^{14}H^{3}Br^{3}.3HBr$, qui, par la dissolution alcoolique de potasse, produit également de la *benzine tribrômée* $C^{14}H^{3}Br^{3}$.

§ 1594. L'acide azotique ordinaire agit faiblement sur la benzine; mais si l'on chauffe cette substance avec de l'acide azotique fumant, elle se dissout, et une addition d'eau en précipite un liquide jaunâtre $C^{12}H^{5}(AzO^{4})$, la *nitrobenzine*. On peut admettre que cette substance s'est formée par le remplacement de 1 éq. d'hydrogène de la benzine, par 1 éq. du composé AzO^{4}. La nitrobenzine se solidifie à 0° et ne fond qu'à +3°; elle bout à 213°, sans altération.

En faisant agir, longtemps, sur la benzine, un grand excès d'acide azotique fumant, on parvient à remplacer 2 éq. d'hydrogène par 2 éq. du composé (AzO^{4}), et l'on obtient la *binitrobenzine* $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}$, qui, par une addition d'eau, se précipite sous forme d'une poudre cristalline. Par une cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en grandes lames brillantes.

En soumettant la nitrobenzine, et la binitrobenzine, à certains agents de réduction, on les transforme en deux substances très-remarquables : l'*aniline* $C^{12}H^{7}Az$, et la *nitraniline* $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$, qui sont de véritables bases organiques volatiles.

Acide sulfobenzinique $C^{12}H^{5}.S^{2}O^{5}.HO$, *et sulfobenzine* $C^{12}H^{5}.SO^{2}$.

§ 1595. La benzine n'est pas sensiblement attaquée par l'acide sulfurique ordinaire, mais l'acide sulfurique anhydre la dissout avec élévation de température; il se forme une liqueur visqueuse qui, traitée par l'eau, laisse déposer un précipité cristallin, la *sulfobenzine*; et donne une dissolution renfermant, avec de l'acide sulfurique ordinaire, un nouvel acide, l'*acide sulfobenzinique*.

La sulfobenzine doit être purifiée par une cristallisation dans l'alcool; c'est une substance incolore, fondant à 100°, et bouillant vers 400°, sans altération. Sa formule est $C^{12}H^{5}.SO^{2}$; l'équation suivante exprime la réaction en vertu de laquelle elle se produit :

$$C^{12}H^{6} + 2SO^{3} = C^{12}H^{5}.SO^{2} + SO^{3}.HO.$$

En saturant la liqueur acide par du carbonate de baryte, on en précipite l'acide sulfurique libre, et l'on obtient une dissolution de sulfobenzinate de baryte. En versant dans celle-ci du sulfate de cuivre, on transforme le sel en sulfobenzinate de cuivre, qui cristallise facilement ; ce dernier a pour formule $CuO.(C^{12}H^{5}.S^{2}O^{5})$.

Décomposé par l'hydrogène sulfuré, il produit l'acide sulfobenzinique isolé, liqueur très-acide que l'on peut faire cristalliser par l'évaporation.

Benzone, $C^{13}H^{5}O$.

§ 1596. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur, le benzoate de chaux seul, sans addition d'un excès de chaux hydratée, il se forme, en même temps que la benzine, deux autres produits: la *benzone*, et deux substances cristallines qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. Ces dernières substances bouillant à des températures beaucoup plus élevées que la benzine, il suffit, pour les en séparer, de chauffer le mélange jusqu'à 220°. A cette température la benzine s'est complétement volatilisée; on refroidit le résidu jusqu'à — 20°, la presque totalité de la substance solide se dépose.

La benzone cristallise en prismes transparents qui peuvent acquérir un assez grand volume, sa formule est $C^{13}H^{5}O$; la réaction qui lui donne naissance est exprimée par

$$CaO.C^{14}H^{5}O^{3} = CaO.CO^{2} + C^{13}H^{5}O.$$

Amygdaline, $C^{40}H^{27}Az^{2}O^{22}$.

§ 1597. Les amandes amères ne contiennent pas l'essence d'amandes amères toute formée, mais une substance, fort remarquable, l'*amygdaline*, qui se transforme en cette essence par l'action d'une seconde substance, nommée *émulsine*, laquelle préexiste également dans les amandes. Pour préparer l'amygdaline on exprime, sous une presse énergique, les amandes amères; il en découle une huile grasse, incolore, non volatile, appelée *huile d'amandes douces* parce qu'elle existe également dans cette dernière sorte d'amandes. On enlève le reste de cette huile en traitant plusieurs fois, par l'éther, le tourteau écrasé. On fait bouillir, ensuite, la pulpe deux fois avec de l'alcool qui dissout l'amygdaline, puis on sépare, par distillation, la plus grande partie de l'alcool; le résidu abandonne, en refroidissant, l'amygdaline en lamelles cristallines. L'amygdaline se dissout facilement dans l'eau, et s'en dépose ensuite en beaux cristaux; sa composition est alors représentée par la formule $C^{40}H^{27}Az^{2}O^{22} + 6HO$; les 6 éq. d'eau se dégagent à 120°. Elle se dissout en assez grande quantité dans l'alcool bouillant, mais elle est à peu près insoluble dans l'alcool froid. L'amygdaline exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche.

Chauffée avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'amygdaline se décompose en ammoniaque, acide carbonique, acide formique, et essence d'amandes amères; elle donne ainsi plus de la moitié de son poids d'essence.

§ 1598. Si l'on verse dans une dissolution de 1 partie d'amygdaline par 10 parties d'eau, une émulsion d'amandes douces, il se forme immédiatement de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères, qui se manifestent par leur odeur. On a donné le nom de *synaptase* à la substance active qui produit cette transformation; elle existe également dans les amandes amères et dans les amandes douces. Pour séparer la synaptase, on traite par l'eau les amandes douces, dont on a préalablement retiré l'huile fixe par expression; on verse dans cette dissolution, d'abord de l'acétate de plomb pour précipiter une matière gommeuse, puis de l'acide acétique pour coaguler l'albumine; enfin, on introduit une grande quantité d'alcool, après avoir précipité l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique; la synaptase se dépose alors en flocons qui se changent, par la dessiccation, en une matière cassante, d'apparence gommeuse. L'action de la synaptase sur l'amygdaline peut être assimilée à celle que la levure exerce sur les sucres; son analogie avec les phénomènes de fermentation est complète; mais les produits de la réaction sont complexes, on y trouve du sucre en proportion considérable. 1 partie de synaptase suffit pour décomposer 10 parties d'amygdaline. La synaptase est soluble dans l'eau, mais elle se coagule à 60° et perd alors toute son action sur l'amygdaline. Pour que la transformation ait lieu d'une manière complète, il faut que l'amygdaline soit dissoute dans une grande quantité d'eau.

On conçoit, d'après cela, que, pour préparer l'essence d'amandes amères, il ne faut pas distiller immédiatement la pulpe avec de l'eau, mais la laisser digérer à froid, ou mieux, à une température de 30°, pendant un temps suffisant pour que l'amygdaline soit complétement décomposée par la synaptase. On sépare ensuite l'essence et l'acide cyanhydrique par distillation.

Essence de spiræa ulmaria, et série salicylique.

§ 1599. En distillant, avec de l'eau, les fleurs de la reine-des-prés (*spiræa ulmaria*), on obtient une essence $C^{14}H^6O^4$ accompagnée d'un hydrogène carboné, isomère de l'essence de térébenthine, et d'une substance cristalline analogue au camphre. L'essence jouit de propriétés acides, ce qui lui a fait donner le nom d'*acide spiroïleux*, et d'*acide salicyleux* d'après ses corrélations avec une substance neutre, la *salicine*, qui existe dans l'écorce du saule. La salicine, traitée par un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate de potasse, donne, en effet, une grande quantité d'essence de spi-

ræa ; nous commencerons donc par étudier cette substance, qu'il est impossible de séparer de la série des produits salicyliques.

Salicine, $C^{26}H^{18}O^{14}$.

§ 1600. Pour préparer la salicine, on épuise l'écorce de saule par de l'eau bouillante, on concentre la dissolution, et l'on y ajoute de la litharge, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. On précipite alors, partiellement, l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique, et l'on achève la précipitation par du sulfure de baryum versé goutte à goutte pour n'en pas mettre en excès. La liqueur, filtrée, est évaporée, et laisse déposer la salicine impure. On la purifie, en la redissolvant dans l'eau, la décolorant par le noir animal, et la faisant cristalliser de nouveau.

La salicine cristallise en aiguilles blanches, inodores, d'une saveur amère, et sans réaction sur les couleurs végétales. Elle ne perd rien de son poids à 100°, fond à 120°, et se décompose à une température plus élevée. 100 parties d'eau, à la température ordinaire, dissolvent 5,6 de salicine; l'eau bouillante en dissout des quantités beaucoup plus grandes. L'alcool la dissout également, mais elle est insoluble dans l'éther. La salicine dévie le plan de polarisation vers la gauche.

L'acide sulfurique concentré dissout, à froid, la salicine, et se colore en rouge de sang; cette réaction permet de reconnaître la présence de la salicine dans les écorces de saule et de peuplier. Les acides sulfurique et chlorhydrique, étendus, décomposent la salicine, à la température de l'ébullition, en glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, et en une substance résineuse, la *salirétine* $C^{14}H^{6}O^{2}$; on a en effet

$$C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

§ 1601. L'acide azotique donne, avec la salicine, des produits très-divers, suivant qu'il est plus ou moins étendu. Si l'on traite 1 partie de salicine par 10 parties d'acide azotique à 20° Baumé, qu'on abandonne le mélange à lui-même, pendant 1 ou 2 jours, en l'agitant fréquemment pour hâter la dissolution de la salicine, on obtient une liqueur jaune, qui abandonne une substance blanche, cristallisée en petites aiguilles, et appelée *hélicine*. Cette substance très-soluble dans l'eau chaude, l'est très-peu dans l'eau froide; sa formule est $C^{26}H^{16}O^{14} + 3HO$; elle perd facilement ces 3 éq. d'eau à 100°, sans s'altérer, et elle fond vers 175°. Une dissolution de po-

tasse, de baryte, ou d'ammoniaque, la décompose en glucose et en essence de spiræa $C^{14}H^{6}O^{4}$:

$$C^{26}H^{16}O^{14}+2HO=C^{12}H^{12}O^{12}+C^{14}H^{6}O^{4}.$$

L'hélicine est facilement attaquée par le chlore, en présence de l'eau ; il se forme de l'*hélicine monochlorée* $C^{14}H^{5}ClO^{4}$, qu'une dissolution de potasse décompose en glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$, et en *essence de spiræa monochlorée* $C^{14}H^{5}ClO^{4}$. L'hélicine monobrômée se produit de la même manière, et subit, par l'action de la potasse, une transformation analogue.

La levure de bière et la synaptase exercent sur l'hélicine une véritable action de ferment, et la décomposent en glucose et en essence de spiræa ; elles produisent un effet analogue sur l'hélicine monochlorée, qu'elles décomposent en glucose, et en essence de spiræa monochlorée.

Lorsque l'acide azotique est plus concentré, et qu'on le fait agir à chaud, la salicine se transforme en acide oxalique, et en un acide que nous étudierons sous le nom d'*acide picrique*.

Le chlore n'attaque bien la salicine qu'en présence de l'eau ; il se forme des salicines chlorées, qui se combinent avec une certaine quantité d'eau ; on a ainsi, successivement :

De la salicine monochlorée.....	$C^{26}H^{17}ClO^{14}+4HO$,
De la salicine bichlorée........	$C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14}+2HO$,
De la salicine trichlorée........	$C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14}+2HO$.

L'acide chrômique, ou un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate de potasse, transforment la salicine en acide salicyleux et en acide formique.

§ 1602. La levure de bière, et les substances albuminoïdes, n'agissent pas sur la salicine ; tandis que la synaptase exerce sur elle une action remarquable, qui doit être classée parmi les phénomènes de fermentation : elle la décompose en glucose, et en une nouvelle substance, la *saligénine* $C^{14}H^{8}O^{4}$; on a, en effet,

$$C^{26}H^{18}O^{14}+2HO=C^{12}H^{12}O^{12}+C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Pour effectuer cette transformation, on délaye 50 parties de salicine, bien pulvérisée, dans 200 parties d'eau distillée, et l'on ajoute 3 parties, environ, de synaptase ; on introduit le tout dans un flacon, on l'agite bien, et on le chauffe au bain-marie jusqu'à 40°. Au bout de 10 à 12 heures, la transformation est complète, et la saligénine, qui ne trouve pas assez d'eau pour se dissoudre, se dépose,

en grande partie, sous forme de petits cristaux rhomboédriques. Pour extraire le reste, on agite la liqueur avec son volume d'éther; ce liquide enlève la saligénine à l'eau, et l'abandonne par évaporation. La glucose reste dans la dissolution aqueuse; on peut la reconnaître facilement par ses propriétés optiques, ou en la faisant fermenter avec de la levure.

La saligénine se dissout, en toute proportion, dans l'eau bouillante; mais elle exige 15 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle n'exerce pas de pouvoir rotatoire. Elle fond à 82°; par l'action prolongée de la chaleur, elle se transforme en salirétine; elle éprouve, très-promptement, la même transformation par l'action des acides minéraux affaiblis. On a obtenu une *saligénine mono, bi* et *trichlorée* en faisant agir la synaptase sur la salicine mono, bi et trichlorée. Ce fait est remarquable en ce qu'il montre que la substitution du chlore à l'hydrogène, dans la salicine, ne s'oppose pas à la fermentation

Acide salicyleux, $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$.

§ 1603. Nous avons dit (§ 1599) que l'acide salicyleux n'était autre chose que l'essence retirée des fleurs de reine-des-prés par distillation avec l'eau. Cette substance n'y existe pas toute formée, car on peut épuiser les fleurs par l'alcool sans en retirer une trace; elle se forme pendant la distillation des fleurs avec l'eau, probablement par un phénomène de fermentation analogue à celui qui produit l'essence d'amandes amères, lorsqu'on laisse digérer avec de l'eau tiède la pulpe de ces amandes. La distillation des fleurs de reine-des-prés, avec l'eau, donne, outre l'acide salicyleux, une huile essentielle, isomère avec l'essence de térébenthine, et une substance volatile qui cristallise. Mais, en agitant le produit distillé, avec de la potasse caustique, l'acide salicyleux se combine seul à l'alcali, et, si l'on soumet le tout à une nouvelle distillation, l'essence volatile et la substance cristalline se volatilisent avec l'eau, et le salicylite de potasse reste, comme résidu, dans la cornue. On décompose ce sel par l'acide sulfureux, et on recommence la distillation; l'acide salicyleux, devenu libre, se condense dans le récipient.

Il est plus facile de préparer l'acide salicyleux au moyen de la salicine. A cet effet on mêle, intimement, 3 parties de salicine, 3 parties de bichrômate de potasse, et 24 parties d'eau; on place ce mélange dans une cornue, et l'on agite fréquemment pour obte-

nir une dissolution complète; on y verse ensuite 4½ parties d'acide sulfurique concentré, dissous dans 12 parties d'eau, et l'on agite de nouveau. La réaction s'établit successivement; quand elle paraît terminée, on élève graduellement la température, et l'on recueille les produits distillés dans un récipient bien refroidi. Ceux-ci se composent d'une dissolution aqueuse, légèrement acide, renfermant un peu d'acide formique, et d'une huile rougeâtre qui se rassemble au fond du liquide aqueux. L'huile, décantée, est mise à digérer, pendant 24 heures, sur du chlorure de calcium, puis elle est rectifiée de nouveau; l'acide salicyleux, ainsi obtenu, est parfaitement pur.

L'acide salicyleux, ou essence de *spiræa ulmaria*, est un liquide incolore, qui prend une teinte rouge au contact de l'air; son odeur est analogue à celle de l'essence d'amandes amères; il forme, sur la peau, des taches jaunes, mais qui disparaissent aussi facilement que celles de l'iode; il bout à 196°; sa densité à 13° est 1,173; la densité de sa vapeur est 4,27, et son équivalent $C^{14}H^5O^3.HO$ est représenté par 4 vol. de vapeur. Il n'exerce pas de pouvoir rotatoire. Il est, à peu près, insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool, et dans l'éther. Il ne rougit pas la teinture de tournesol, mais il décompose les carbonates alcalins, même à froid. Il est important de remarquer que l'acide salicyleux a la même formule et la même densité de vapeur que l'acide benzoïque; c'est un exemple remarquable d'isomérie.

L'acide salicyleux forme avec la potasse deux combinaisons, le salicylite de potasse $KO.C^{14}H^5O^3 + 2HO$, qui forme une masse jaune cristalline lorsqu'on ajoute de l'acide salicyleux à une dissolution concentrée de potasse. On dissout cette masse dans l'alcool absolu, et celui-ci abandonne le sel, sous forme de lames cristallines, d'un jaune doré. A l'aide de ce sel, on peut préparer, par double décomposition, les salicylites de baryte, de chaux, de zinc, de plomb, de mercure, d'argent.... La dissolution aqueuse de salicylite de potasse se décompose facilement; elle donne du formiate de potasse et un sel de potasse formé par une substance noire $C^{20}H^8O^{10}$, à laquelle on a donné le nom d'*acide mélanique*.

En dissolvant le salicylite de potasse dans l'alcool chaud, et en y ajoutant une nouvelle quantité d'acide salicyleux, il se dépose, par refroidissement, des aiguilles incolores d'un sel, qui a pour formule $(KO + HO).2C^{14}H^5O^3$; on peut l'appeler *bisalicylite de potasse;* il est plus stable que le salicylite neutre.

L'acide salicyleux absorbe le gaz ammoniac, et se change en un corps cristallin jaune, le *salicylite d'ammoniaque* $(AzH^3.HO).C^{14}H^5O^3$;

le même composé se forme quand on dissout l'acide salicyleux dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Mais, si l'on dissout d'abord l'acide salicyleux dans 3 fois son volume d'alcool, et qu'on y verse, goutte à goutte, de l'ammoniaque, il se forme des aiguilles jaunes, qui se redissolvent facilement quand on élève la température. Par le refroidissement, le nouveau produit se dépose en cristaux prismatiques d'un jaune d'or. Sa formule est $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6} = C^{42}H^{14}(AzH^{2})^{2}O^{6}$. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$3(C^{14}H^{6}O^{3}.HO) + 2AzH^{3} = C^{42}H^{14}(AzH^{2})^{2}O^{6} + 6HO;$$

on lui a donné le nom de *salhydramide*. Cette substance est insoluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition.

L'acide salicyleux absorbe le chlore, même à froid, et la réaction s'établit avec élévation de température; de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'essence finit par se solidifier. On dissout cette masse dans l'alcool, qui abandonne ensuite les lames cristallines, incolores et nacrées, d'*acide salicyleux monochloré* $C^{14}H^{4}ClO^{3} + HO$. Cet acide forme des sels bien caractérisés, dont la formule générale est $RO.C^{14}H^{4}ClO^{3}$; traité par le gaz ammoniac, il donne la *salhydramide trichlorée* $C^{42}H^{11}Cl^{3}(AzH^{2})^{2}O^{6}$.

Le brôme donne un *acide salicyleux monobrômé* $C^{14}H^{4}BrO^{3}.HO$.

Si l'on chauffe l'acide salicyleux avec de l'acide azotique d'une force moyenne, il se dégage de l'acide hypoazotique, et l'essence se transforme en une masse cristalline, que l'on purifie en la dissolvant dans l'eau bouillante après l'avoir lavée avec un peu d'eau froide. Cette dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose des cristaux prismatiques jaunes qui sont l'*acide nitrosalicyleux* $C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3}.HO$. Cet acide se combine avec les bases, et forme des sels qui détonent facilement par la chaleur.

Acide salicylique, $C^{14}H^{5}O^{5}.HO$.

§ 1604. Lorsqu'on chauffe l'acide salicyleux avec un excès d'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène. Si l'on arrête l'opération au moment où le dégagement de gaz cesse, qu'on dissolve la masse dans l'eau, et qu'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se précipite des cristaux, que l'on purifie en les redissolvant dans l'eau bouillante, et les faisant cristalliser de nouveau. Ces cristaux sont formés par un nouvel acide, l'*acide salicylique* $C^{14}H^{5}O^{5}.HO$, qui s'est formé par la réaction suivante :

$$C^{14}H^{5}O^{3}.HO + KO.HO = KO.C^{14}H^{5}O^{5} + 2H.$$

Cet acide résulte de la combinaison simple de 1 éq. d'acide salicyleux avec 2 éq. d'oxygène.

L'acide salicylique se dissout dans l'eau bouillante, mais il est presque insoluble dans l'eau froide; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; il se volatilise sans altération, et produit alors des cristaux sublimés qui ressemblent à ceux de l'acide benzoïque; il rougit le tournesol et décompose les carbonates. Son action est nulle sur la lumière polarisée. Le brôme et le chlore l'attaquent facilement et donnent des acides salicyliques mono et bichlorés, mono et bibrômés.

Traité par l'acide azotique fumant, l'acide salicylique se change en une masse résinoïde rougeâtre, qu'on lave à l'eau froide, et qu'on dissout dans l'eau bouillante; il se dépose, de la dissolution, des aiguilles jaunâtres fusibles et volatiles, d'*acide nitrosalicylique* $C^{14}H^4(AzO^4)O^5.H$. Cet acide qui possède la même composition que l'acide indigotique en offre aussi toutes les propriétés, il y a donc identité complète entre ces deux produits.

Éther méthylsalicylique, $C^2H^3O.C^{14}H^5O^5$.

§ 1605. On obtient facilement cet éther composé, en distillant un mélange de 2 parties d'alcool méthylique, 2 parties d'acide salicylique, et 1 partie d'acide sulfurique. C'est un liquide incolore, ou légèrement jaunâtre, bouillant à 220°; sa densité est 1,18 à 10°, la densité de sa vapeur 5,42, et son équivalent $C^2H^3O.C^{14}H^5O^5$ correspond à 2 volumes de vapeur. Il est à peu près insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'éther méthylsalicylique existe tout formé dans une essence naturelle, appelée *wintergreen*, et qui est fournie par une plante de la famille des bruyères, connue sous le nom de *gaultheria procumbens*. L'huile de gaultheria nous vient de la Nouvelle-Jersey, où la plante existe en grande abondance. En soumettant cette huile à la distillation, il s'en dégage, d'abord, un hydrogène carboné isomère de l'essence de térébenthine, puis de l'éther méthylsalicylique.

L'éther méthylsalicylique est un véritable acide, qui se combine avec la potasse, en formant un sel qui cristallise en paillettes nacrées. Mais, si l'on fait agir un excès de potasse, surtout sous l'influence de la chaleur, l'éther subit la décomposition ordinaire des éthers composés, c'est-à-dire qu'il se transforme en alcool et en acide salicylique.

Le chlore et le brôme réagissent facilement sur l'éther méthylsalicylique, et donnent les produits chlorés et brômés :

Éther méthylsalicylique monochloré... $C^2H^3O.C^{14}H^5ClO^6$,
» » bichloré...... $C^2H^3O.C^{14}H^4Cl^2O^6$,
» » monobrômé... $C^2H^3O.C^{14}H^5BrO^6$,
» » bibrômé...... $C^2H^3O.C^{14}H^4Br^2O^6$.

Ces substances, sous l'influence d'une dissolution chaude de potasse, se décomposent en alcool méthylique et en acides salicyliques, mono ou bichloré, mono ou bibrômé.

L'acide azotique fumant change l'éther méthylsalicylique en *éther nitrométhylsalicylique* $C^2H^3O.C^{14}H^4(AzO^4)O^6$.

Si l'on place, dans un flacon bouché, 1 vol. d'éther méthylsalicylique, et 5 ou 6 volumes d'une dissolution concentrée d'ammoniaque, l'éther disparaît au bout de quelque temps. Si l'on évapore, ensuite, la liqueur, et qu'on distille le résidu, on obtient une masse jaune, que l'on peut transformer en aiguilles cristallines, par une dissolution dans l'eau bouillante. La formule de cette substance est $C^{14}H^5(AzH^2)O^4$; l'équation suivante montre son mode de génération au moyen de l'acide salicylique anhydre :

$$C^{14}H^5O^5 + AzH^3 = C^{14}H^5(AzH^2)O^4 + HO.$$

Cette substance, que l'on a appelée *salicylamide*, est soluble dans l'eau bouillante, mais presque insoluble dans l'eau froide ; elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et se volatilise sans altération. Sous l'influence des acides, elle régénère l'ammoniaque et l'acide salicylique. En faisant agir l'ammoniaque, dans des conditions semblables, sur les produits chlorés, brômés ou nitré, dérivés de l'éther méthylsalicylique, on obtient des *salicylamides monochlorée, bichlorée, monobrômée, bibrômée*, et *nitrée*.

Enfin, en faisant tomber l'éther méthylsalicylique sur de la chaux ou de la baryte anhydre, il se forme des carbonates de ces bases, et une substance nouvelle $C^{14}H^8O^2$, appelée *anisole*. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^2H^3O.C^{14}H^5O^5 + 2BaO = 2(BaO.CO^2) + C^{14}H^8O^2.$$

L'anisole est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 150°, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Éther vinosalicylique, $C^4H^5O.C^{14}H^5O^5$.

§ 1606. En distillant un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 ½ partie d'acide salicylique, et 1 partie d'acide sulfurique on obtient

l'éther vinosalicylique qui, de même que son analogue de la série méthylique, se combine avec les bases. Il forme également avec l'ammoniaque, de la salicylamide, et donne avec le chlore, le brôme et l'acide azotique, des éthers vinosalicyliques chlorés, brômés et nitrés, correspondants à ceux que donne l'éther méthylsalicylique.

Essence de cannelle et série cinnamique.

§ 1607. L'essence de cannelle se trouve dans le commerce ; elle vient de Ceylan et de Chine. L'essence de Chine est beaucoup plus estimée ; elle a une odeur suave, propre à l'écorce de cannelle; l'essence de Ceylan a une odeur mixte de cannelle et de punaise, et sa composition paraît plus complexe. Lorsqu'on laisse digérer, pendant 12 heures, avec de l'eau, l'écorce de cannelle pulvérisée, qu'on sature ensuite cette eau de sel marin, et qu'on soumet le tout à la distillation, il passe une eau laiteuse, qui abandonne une huile essentielle, d'un jaune plus ou moins rougeâtre, et qui ressemble aux essences de cannelle du commerce.

Les essences de cannelle paraissent être des mélanges d'une huile essentielle, à laquelle on a donné le nom d'*hydrure de cinnamyle* et que nous regarderons comme l'essence de cannelle proprement dite, et d'autres essences qui n'ont pas encore été étudiées. On sépare l'essence de cannelle, proprement dite, en agitant l'essence de cannelle du commerce avec de l'acide azotique concentré; au bout de quelques heures, il se forme de longs cristaux prismatiques. La quantité de cristaux qui se produit ainsi est très-différente selon les essences des diverses provenances. On sépare ces cristaux et on les exprime dans du papier joseph. Ils se décomposent facilement par l'eau et donnent une huile essentielle $C^{18}H^{8}O^{2}$, que l'on considère comme l'essence de cannelle pure; l'eau renferme ensuite de l'acide azotique. Les cristaux peuvent être considérés comme un azotate d'essence de cannelle; leur formule est $C^{18}H^{8}O^{2}.AzO^{5}+HO$.

L'essence de cannelle, pure, est un liquide oléagineux incolore, qui se solidifie complétement avec l'acide azotique, et reproduit le composé cristallin dont nous venons de parler. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique, et forme un composé $C^{18}H^{8}O^{2}.HCl$. Le chlore réagit vivement sur elle, et, si l'on épuise son action à chaud, et qu'on distille le produit au milieu d'un courant de chlore, on obtient des cristaux aiguillés, blancs, d'*essence de cannelle quadrichlorée* $C^{18}H^{4}Cl^{4}O^{2}$, appelée aussi *chlorocinnose*.

L'essence de cannelle absorbe l'oxygène de l'air, et se change en

un acide particulier $C^{18}H^7O^3.HO$ que nous allons décrire sous le nom d'*acide cinnamique*, et que l'on peut regarder comme dérivé de l'essence $C^{18}H^8O^2$, par la substitution de 1 éq., d'oxygène à 1 éq. d'hydrogène. Cet acide se forme également quand on traite l'essence de cannelle par l'hydrate de potasse. Il se dégage alors de l'hydrogène; mais, si l'on prolonge l'action de la potasse, on ne trouve dans la liqueur que du benzoate de potasse $KO.C^{14}H^5O^3$.

L'acide azotique, concentré et bouillant, change l'essence de cannelle en essence d'amandes amères, et en acide nitrobenzoïque.

Acide cinnamique, $C^{18}H^7O^3.HO$.

§ 1608. Nous avons dit que l'acide cinnamique se formait par l'oxydation de l'essence de cannelle; mais il existe, tout formé, dans les baumes de Tolu et du Pérou, dont on l'extrait ordinairement. A cet effet, on fait couler lentement le baume du Pérou dans un lait de chaux que l'on agite continuellement; les résines du baume se combinent avec la chaux et donnent des composés insolubles. En traitant le tout par l'eau bouillante, on ne dissout que le cinnamate de chaux, qui cristallise par le refroidissement des liqueurs. En décomposant, par l'acide chlorhydrique, une dissolution bouillante de cinnamate de chaux, l'acide cinnamique se dépose, pendant le refroidissement, sous forme de lamelles nacrées, incolores. Cet acide fond à 129°, et bout vers 300. Les cinnamates alcalins, et alcalino-terreux, sont solubles dans l'eau; la plupart des autres cinnamates métalliques sont insolubles; leur formule générale est $RO.C^{18}H^7O^3$, quand ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

L'acide cinnamique anhydre $C^{18}H^7O^3$ se prépare comme l'acide benzoïque anhydre, en faisant agir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 6 parties de cinnamate de soude sec. On lave le produit à l'eau froide, puis avec une dissolution faible de carbonate de soude, enfin on le dissout dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline.

En faisant réagir le gaz acide chlorhydrique sur de l'acide cinnamique, dissous dans l'alcool absolu ou dans l'esprit de bois anhydre, on obtient des éthers cinnamiques $C^4H^5O.C^{18}H^7O^3$ et $C^2H^3O.C^{18}H^7O^3$.

En chauffant 1 partie d'acide cinnamique avec 8 parties d'acide azotique concentré, en obtient une masse spongieuse, que l'on lave avec de l'eau, et que l'on dissout ensuite dans l'alcool bouillant. La liqueur alcoolique abandonne, par le refroidissement, des cristaux aiguillés, fusibles à une haute température, d'acide nitrocinnamique $C^{18}H^6(AzO^4)O^3.HO$.

Cinnamène, $C^{16}H^8$.

§ 1609. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide cinnamique à travers un tube de verre chauffé au rouge sombre, il se dégage de l'acide carbonique, et un hydrogène carboné, le *cinnamène* $C^{16}H^8$, qui se condense en un liquide incolore :

$$C^{18}H^7O^3.HO = C^{16}H^8 + 2CO^2.$$

On obtient la même substance en décomposant, par la chaleur, le cinnamate de cuivre, ou en soumettant à une distillation sèche certaines résines, et surtout le *styrax*, espèce de baume que l'on trouve dans le commerce. La meilleure manière de préparer le cinnamène consiste à mêler 10 kil. de styrax avec 3 $\frac{1}{2}$ kil. de carbonate de soude et à distiller le tout dans un alambic avec une quantité d'eau suffisante; il passe une eau laiteuse qui, en reposant, abandonne le cinnamène, lequel vient nager à la surface. Le styrax donne ainsi un peu plus que $\frac{1}{100}$ de son poids de cinnamène. L'essence obtenue est abandonnée, pendant quelque temps, sur du chlorure de calcium, puis distillée.

Le cinnamène est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante; sa densité est 0,95 à 0°; il bout à 146°. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 200° dans un tube de verre fermé à la lampe, il se transforme en un corps isomère, le *métacinnamène*, qui est solide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé jusqu'à distillation, le métacinnamène repasse à l'état de cinnamène.

Le chlore réagit, à froid, sur le cinnamène, et le transforme en un liquide visqueux, dont la formule est $C^{16}H^8Cl^2$, mais que nous écrirons $C^{16}H^7Cl.HCl$; distillé sur de la chaux vive, ou traité par une dissolution alcoolique de potasse, ce composé donne le *cinnamène monochloré* $C^{16}H^7Cl$. On obtient de même le *cinnamène monobromé* $C^{16}H^7Br$, ainsi que son brômhydrate $C^{16}H^7Br.HBr$.

A côté des produits cinnamiques, nous étudierons les baumes du Pérou et de Tolu qui en sont, en grande partie, formés.

Baumes du Pérou.

§ 1610. On rencontre dans le commerce deux espèces de baume du Pérou : un baume liquide qui a été seul étudié, et un baume solide presque noir qui paraît être une altération du premier. On dissout le baume du Pérou dans de l'alcool à 36°, puis on y ajoute une dissolution alcoolique de potasse; la résine, contenue dans le baume, se combine à la potasse, avec laquelle elle forme un composé presque insoluble dans l'alcool, tandis que le cinnamate de

potasse reste en dissolution. En étendant d'eau la liqueur alcoolique, le cinnamate de potasse reste en dissolution, et il se sépare une huile complexe qui retient un peu de résine. On la traite par l'huile de naphte, qui laisse la résine et dissout l'huile. Celle-ci est refroidie dans un mélange réfrigérant, et traitée par de l'alcool faible, également très-froid. On dissout ainsi une partie huileuse qui est la *cinnaméine;* le résidu est dissous dans l'alcool bouillant, qui abandonne une substance cristalline, appelée *métacinnaméine.*

La métacinnaméine est une substance solide, très-fusible, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle est isomère avec l'essence de cannelle, et elle se convertit, par l'hydrate de potasse, en acide cinnamique, avec dégagement d'hydrogène.

La cinnaméine est liquide, elle ne se volatilise pas sans altération; une dissolution concentrée de potasse la décompose, par un contact prolongé, en acide cinnamique et en un nouveau liquide huileux, plus léger que l'eau, la *péruvine* $C^{18}H^{12}O^{2}$. La composition de la cinnaméine correspond à la formule $C^{54}H^{26}O^{8}$; elle peut être représentée par 2 éq. d'acide cinnamique anhydre, et 1 éq. de péruvine. On a, en effet,

$$C^{54}H^{26}O^{8}=2(C^{18}H^{7}O^{3})+C^{18}H^{12}O^{2}.$$

Le baume du Pérou peut donc être considéré comme formé de cinnaméine, de métacinnaméine, d'acide cinnamique et de substances résineuses.

Baume de Tolu.

§ 1611. Le baume de Tolu se compose de résine, d'acide cinnamique et d'un hydrogène carboné, isomère avec l'essence de térébenthine; on lui a donné le nom de *tolène.* Ce baume, chauffé avec une dissolution de potasse caustique, donne de l'acide benzoïque, qui se forme probablement aux dépens des résines. Le tolène est un liquide incolore, bouillant vers 160°.

Coumarine, $C^{18}H^{6}O^{4}$.

§ 1612. On a donné le nom de *coumarine* à une substance cristalline, odorante, extraite des fèves de Tonka, mais qui paraît exister dans les fleurs de plusieurs plantes; ainsi, on a signalé son existence dans les fleurs de mélilot, et dans l'aspérule odorante, appelée *Waldmeister* par les Allemands, qui l'emploient à la préparation d'une

boisson odorante, le *maitranck*. Pour préparer la coumarine, on fait digérer, avec de l'alcool à 36°, les fèves de Tonka broyées; la liqueur alcoolique, soumise à la distillation, donne un résidu sirupeux qui, par le refroidissement, se prend en magma cristallin. On dissout ce magma dans l'eau bouillante, on décolore la liqueur par le noir animal, et, pendant le refroidissement, il s'en sépare des aiguilles cristallines blanches; c'est la coumarine.

La coumarine fond à 50°, et bout à 270°, sans subir d'altération: son odeur est aromatique et agréable, mais ses vapeurs exercent une action énergique sur le cerveau. Elle se dissout en proportion notable dans l'eau bouillante, mais celle-ci l'abandonne presque entièrement pendant son refroidissement. Elle se dissout à froid dans l'acide azotique monohydraté, et donne lieu à un dégagement de chaleur; si l'on étend ensuite la liqueur d'eau, il se forme un précipité caséeux qui, dissous dans l'alcool bouillant, se dépose, par le refroidissement, en petites aiguilles cristallines; c'est la *nitrocoumarine* $C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$. Cette substance fond à 170° et se sublime ensuite, sans altération, en cristaux blancs et nacrés. Si l'on prolonge l'action de l'acide azotique, on transforme la coumarine en *acide trinitrophénique* $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O.HO$, dont nous parlerons plus loin.

La coumarine se dissout dans une lessive étendue de potasse, et s'en précipite, sans altération, quand on sature l'alcali par un acide; mais si la lessive est concentrée, et si on la porte à l'ébullition, en y ajoutant quelques fragments d'hydrate de potasse, il se forme de l'*acide coumarique* $C^{18}H^{7}O^{5}.HO$. Si l'on élève beaucoup la température, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme, en même temps, de l'acide salicylique. La matière alcaline, reprise par l'eau, puis sursaturée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide coumarique; on le lave avec de l'eau froide, pour dissoudre l'acide salicylique qui a pu se précipiter avec lui, puis on le dissout dans de l'ammoniaque, qui laisse la coumarine non altérée. La liqueur ammoniacale est soumise à l'ébullition pour chasser l'excès d'ammoniaque, puis on y verse de l'azotate d'argent, qui donne un précipité de coumarate d'argent, lequel produit, par l'acide chlorhydrique, de l'acide coumarique libre, qu'on enlève avec de l'éther.

L'acide coumarique est une substance blanche, cristalline, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, se dissolvant en proportion notable dans l'eau bouillante, mais presque insoluble dans l'eau froide; il fond vers 190°. La formule générale des coumarates est $RO.C^{18}H^{7}O^{5}$; on voit que l'acide coumarique anhydre ne diffère de la coumarine que par la fixation de 1 éq. d'eau.

Essence d'anis, et série anisique.

§ 1613. En distillant, avec de l'eau, des grains d'anis, on obtient une huile essentielle, légèrement jaunâtre, et douée de l'odeur caractéristique de l'anis. Cette essence, soumise à une basse température, se fige presque entièrement en une masse cristalline. On exprime cette masse dans du papier joseph, et l'on en sépare une partie liquide dont on ne connaît pas encore la nature ; on la redissout dans l'alcool, qui abandonne, par évaporation, des lamelles cristallines blanches, fusibles à 18°, et bouillant vers 220°. On donne à cette substance le nom d'*essence d'anis concrète ;* sa formule est $C^{20}H^{12}O^{2}$. Liquéfiée par la chaleur, elle exerce la rotation à gauche.

L'essence d'anis absorbe le gaz acide chlorhydrique et forme un composé $C^{20}H^{12}O^{2}.2HCl$. Le chlore l'attaque et donne des produits dérivés par substitution ; on a isolé ainsi :

Une essence trichlorée......... $C^{20}H^{9}Cl^{3}O^{2}$,
Une essence quadrichlorée..... $C^{20}H^{8}Cl^{4}O^{2}$.

Avec le brôme on a obtenu l'essence tribrômée $C^{20}H^{9}Br^{3}O^{2}$, et avec l'acide azotique, l'essence binitrée $C^{20}H^{10}(AzO^{4})^{2}O^{2}$.

Lorsqu'on chauffe l'essence d'anis avec de l'acide azotique affaibli, il se forme une huile rougeâtre, qui gagne le fond de la liqueur acide. Si cette huile, lavée avec de l'eau, est soumise à la distillation, on recueille deux substances : l'une, cristalline, est un nouvel acide, l'*acide anisique* $C^{16}H^{7}O^{5}.HO$; l'autre, liquide, est une substance neutre $C^{16}H^{8}O^{4}$ à laquelle on a donné le nom d'*hydrure d'anisyle*. On voit que l'acide anisique peut être considéré comme résultant de la substitution de 1 éq. d'oxygène à 1 éq. d'hydrogène, dans la molécule d'hydrure d'anisyle ; il y a donc entre ces deux substances la même relation qu'entre l'essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$ et l'acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$.

On traite ce mélange des deux substances par une dissolution faible de potasse, qui dissout de l'acide anisique, et on distille l'hydrure d'anisyle, dans un courant de gaz acide carbonique.

L'hydrure d'anisyle est une huile incolore, qui absorbe l'oxygène de l'air, et se change en acide anisique. Le chlore attaque et donne un produit monochloré $C^{16}H^{7}ClO^{4}$. Lorsqu'on fait tomber l'hydrure d'anisyle sur de la potasse caustique en fusion, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme de l'acide anisique.

L'acide anisique cristallise en aiguilles blanches, incolores, qui fondent à 175° et se volatilisent sans altération. Il se dissout facile-

ment dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. La formule générale de ses sels est $RO.C^{16}H^7O^5$.

Le chlore et le brôme donnent des acides anisiques, chlorés et brômés. L'acide azotique donne, d'abord, un *acide nitranisique* $C^{16}H^6(AzO^4)O^5.HO$; puis, si l'on fait agir un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré, il donne de l'*acide trinitranisique* $C^{16}H^4(AzO^4)^3O^6.HO$; l'acide anisique, distillé avec de la baryte caustique, donne de l'*anisole* $C^{14}H^8O^2$:

$$C^{16}H^7O^5.HO + 2BaO = 2(BaO.CO^2) + C^{14}H^8O^2.$$

Essence de cumin, et série cuminique.

§ 1614. La graine de cumin, distillée avec de l'eau, donne une essence, composée d'un hydrogène carboné $C^{20}H^{14}$, le *cymène*, et d'une autre huile volatile $C^{20}H^{12}O^2$, appelée *cuminol*. Lorsqu'on soumet l'essence de cumin à une nouvelle distillation, le cymène distille le premier, vers 200° ; on maintient cette température tant qu'il passe quelque chose à la distillation, après quoi l'on change le récipient et l'on élève la température en faisant traverser la cornue par un courant de gaz acide carbonique ; c'est alors que le cuminol distille.

Le cuminol est un liquide incolore, d'une odeur de cumin, d'une saveur âcre et brûlante ; il brûle à 220°. Sa densité de vapeur est 5,24, et son équivalent $C^{20}H^{12}O^2$ est représenté par 4 vol. de vapeur. Il absorbe promptement l'oxygène de l'air et se change en *acide cuminique* $C^{20}H^{11}O^3.HO$; il subit très-facilement la même transformation quand on le fait bouillir avec une dissolution concentrée de potasse, ou mieux, quand on le fait tomber, goutte à goutte, sur de l'hydrate de potasse fondu ; dans ce dernier cas, il se dégage de l'hydrogène. Les réactifs oxydants, tels que l'acide azotique, le chlore en présence de l'eau, l'acide chrômique, etc., etc., changent également le cuminol en acide cuminique.

Le chlore attaque le cuminol, à la lumière diffuse, et produit le *cuminol monochloré* $C^{20}H^{11}ClO^2$; le brôme donne le *cuminol monobrômé*, $C^{20}H^{11}BrO^2$.

Acide cuminique, $C^{20}H^{11}O^3.HO$.

§ 1615. On prépare ordinairement cet acide en faisant fondre de l'hydrate de potasse dans une cornue, à la tubulure de laquelle on a adapté un tube effilé, par lequel on fait tomber goutte à goutte, de l'essence brute de cumin ; le cymène n'est pas attaqué, et dis-

tille sans altération, tandis que le cuminol se décompose au contact de l'alcali, et se change en acide cuminique qui reste combiné à la potasse. On dissout, dans l'eau, la masse alcaline; on chauffe à l'ébullition, et l'on y verse un excès d'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide cuminique en flocons; ceux-ci, redissous dans l'alcool, se changent en belles tables prismatiques.

L'acide cuminique fond à quelques degrés au-dessus de 100° et bout vers 260°; il se sublime, sans altération, en aiguilles cristallines; l'eau chaude en dissout une petite quantité, mais, refroidie, elle n'en conserve que des traces; l'alcool et l'éther le dissolvent en grande proportion. La formule générale des cuminates est

$$RO.C^{20}H^{11}O^{3}.$$

L'acide cuminique anhydre $C^{20}H^{11}O^{3}$ se prépare, comme l'acide benzoïque anhydre, en faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur un excès de cuminate de soude bien sec. C'est une huile épaisse, qui se solidifie quand la température s'abaisse. Il se combine facilement à l'eau, et se transforme en acide cuminique hydraté.

Cumène, $C^{18}H^{12}$.

Lorsqu'on distille l'acide cuminique avec 2 ou 3 fois son poids de chaux éteinte ou de baryte caustique, on obtient un carbure d'hydrogène $C^{18}H^{12}$. Sa formation s'explique par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{11}O^{3}.HO + 2BaO = 2(BaO.CO^{2}) + C^{18}H^{12}.$$

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, et bouillant à 145°. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa formule $C^{18}H^{12}$ correspond à 4 vol. de vapeur.

Traité par l'acide azotique monohydraté, le cumène donne naissance à deux produits qui sont représentés par les formules

$$C^{18}H^{11}(AzO^{4}) \text{ et } C^{18}H^{10}(AzO^{4})^{2}.$$

Ces deux produits, traités à leur tour par l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque (§ 1531) donnent deux alcaloïdes, la *cumidine* $C^{18}H^{13}Az$ et la *cumidine nitrique* $C^{18}H^{12}Az^{2}O^{4}$.

Le cumène a été trouvé dans les produits de la distillation sèche du bois, de la houille et des matières résineuses.

Cymène, $C^{20}H^{14}$.

§ 1616. Nous avons décrit (§ 1614) la meilleure manière de séparer

le cymène de l'essence brute de cumin. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, qui rappelle celle du citron ; il bout à 175° : sa densité de vapeur est 4,64 ; son équivalent est représenté par 4 vol. de vapeur. L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout, et il se produit un acide composé $C^{20}H^{13}.S^2O^6.HO$ qui forme, avec la baryte, un sel soluble.

Acide toluique, $C^{16}H^7O^3.HO$.

§ 1617. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de 1 partie de cymène, de 4 à 5 parties d'acide azotique du commerce étendu d'environ 6 fois son volume d'eau, l'huile se colore d'abord en bleu, puis en jaune ; elle devient visqueuse et tombe au fond de la cornue. L'opération est terminée quand l'eau du récipient n'est plus recouverte d'huile, mais de cristaux blancs. Si l'on arrête alors la distillation, on voit la cornue se remplir de cristaux pendant le refroidissement.

Ces cristaux sont de l'acide toluique $C^{16}H^7O^3.HO$; on le purifie par plusieurs cristallisations. Il se présente alors sous la forme d'une masse caillebotée, composée d'aiguilles très-fines. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en grande quantité dans l'eau bouillante. L'esprit de bois, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles. D'après sa formule, c'est un isomère de l'hydrure d'anisyle et de l'éther méthylbenzoïque.

Distillé avec de la baryte ou de la chaux caustiques, il se dédouble en acide carbonique et en *toluène* (*benzoène*)

$$C^{16}H^8O^4 + 2BaO = 2(BaO.CO^2) + C^{14}H^8.$$

Chauffé avec de l'acide azotique concentré, il se convertit en acide *nitrotoluique* $C^{16}H^7(AzO^4)O^4$.

La formation de l'acide toluique par le cymène est accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide oxalique. La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14} + 16O = 2(C^2O^3.HO) + C^{16}H^8O^4 + 4HO.$$

L'acide toluique est compris entre l'acide benzoïque et l'acide cuminique ; il diffère du premier par C^2H^2 en plus, et du dernier par $2C^2H^2$ en moins.

Toluène, ou *benzoène*, $C^{14}H^8$.

§ 1618. On a donné ces noms à un hydrogène carboné $C^{14}H^8$, qui

est à l'acide toluique $C^{16}H^7O^3,HO$, ce que la benzine $C^{12}H^6$ est à l'acide benzoïque $C^{14}H^5O^3.HO$. Pour le préparer on distille la résine du baume de Tolu ; on recueille une huile que l'on soumet à une nouvelle distillation ne dépassant pas la température de 140°. La partie distillée est rectifiée plusieurs fois de suite sur de la potasse caustique, et desséchée sur du chlorure de calcium. C'est un liquide incolore, très-fluide, bouillant à 108°. Sa densité est de 0,87 à 18°; celle de sa vapeur 3,26 ; son équivalent $C^{14}H^8$ correspond donc à 4 vol. de vapeur.

Le chlore attaque facilement le toluène et donne

Le toluène monochloré ..... $C^{14}H^7Cl$
Le toluène trichloré........ $C^{14}H^5Cl^3$
Le toluène séchloré........ $C^{14}H^2Cl^6$

ainsi que les combinaisons suivantes que ces corps forment avec l'acide chlorhydrique : $C^{14}H^5Cl^3.HCl$, $C^{14}H^5Cl^3.2HCl$, $C^{14}H^5Cl^3.3HCl$.

§ 1619. L'acide azotique produit le *nitrotoluène* $C^{14}H^7(AzO^4)$ et le *binitrotoluène* $C^{14}H^6(AzO^4)^2$. Le nitrotoluène $C^{14}H^7(AzO^4)$ donne, par le sulfhydrate d'ammoniaque, un alcaloïde $C^{14}H^9Az$, que l'on appelle *toluidine ;* la réaction est analogue à celle qui donne l'aniline avec la nitrobenzine (§ 1594) ; on a en effet

$$C^{14}H^7(AzO^4)+6(AzH^3.2HS)=C^{14}H^9Az+6S+4HO+6(AzH^3.HS).$$

Il faut dissoudre le nitrotoluène dans l'alcool, et faire passer dans la liqueur, successivement, de l'ammoniaque et du gaz sulfhydrique. La liqueur, abandonnée pendant quelques jours à elle-même, puis chauffée légèrement, est soumise de nouveau à l'action successive des gaz ammoniac et sulfhydrique; enfin, on sature par l'acide chlorhydrique, on évapore au tiers, et l'on distille le résidu avec de la potasse caustique. La toluidine se condense dans le récipient sous forme d'une huile incolore, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Pour la purifier, on ajoute de l'acide oxalique, et l'on traite par l'alcool, qui dissout l'oxalate de toluidine, et laisse de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de toluidine est décomposé par la potasse caustique, et la toluidine isolée vient se figer, en une croûte cristalline, à la surface de la liqueur.

La toluidine fond à 40° et bout vers 200°; ses sels cristallisent facilement; leur formule générale est $(C^{14}H^9Az.HO).\bar{A}$. En soumettant le binitrotoluène au même traitement, on obtient une base cristallisable analogue à la nitraniline, c'est la *nitrotoluidine.*

Essence de girofle et série eugénique.

§ 1620. Les clous de girofle, et le piment de la Jamaïque, donnent, par la distillation avec l'eau, une essence jaunâtre, de composition complexe, car on en a déjà séparé 4 substances distinctes: un hydrogène carboné, isomère avec l'essence de térébenthine; une essence oxygénée $C^{20}H^{11}O^{3}.HO$, appelée *acide eugénique*, parce qu'elle jouit des propriétés acides; et deux substances cristallines neutres, l'*eugénine* et la *cariophylline*.

L'eau qui a distillé sur les clous de girofle laisse déposer, peu à peu, une substance cristallisée en paillettes nacrées; c'est l'eugénine $C^{20}H^{12}O^{4}$, isomère avec l'acide eugénique.

L'essence brute de girofle abandonne, avec le temps, des aiguilles fines, incolores, de cariophylline $C^{20}H^{16}O^{2}$, isomère avec le camphre des laurinées.

Si l'on mêle l'essence brute de girofle avec une dissolution concentrée de potasse, il se forme une masse cristalline, de consistance butyreuse. On sépare cette masse et on la distille avec l'eau; l'essence isomère du térébenthène passe seule à la distillation, et l'acide eugénique reste dans le résidu à l'état d'eugénate de potasse. On traite ce résidu par de l'acide chlorhydrique, qui en sépare l'acide eugénique, sous forme d'un liquide incolore, oléagineux, bouillant à 245°; on distille ce liquide dans un courant de gaz acide carbonique.

L'acide eugénique absorbe l'oxygène de l'air, et se change en une matière résineuse. Il forme des sels cristallisables avec la potasse, la soude, la chaux. La formule générale de ces sels est $RO.C^{20}H^{11}O^{3}$.

Essence de rue.

§ 1621. L'essence de rue (*ruta graveolens*) est constituée par une substance unique, ayant pour formule $C^{20}H^{20}O^{2}$ correspondant à 4 volumes de vapeur. C'est un isomère de l'essence de menthe concrète, mais elle diffère de cette dernière par l'ensemble de ses caractères.

Cette huile bout vers 230°, et distille sans altération. Elle réduit une dissolution ammoniacale d'azotate d'argent à la manière de l'aldéhyde, en donnant naissance à un dépôt miroitant d'argent métallique contre les parois du vase.

L'acide azotique attaque vivement l'essence de rue avec dégagement de vapeurs rutilantes abondantes. Suivant la concentration

de l'acide et son action plus ou moins prolongée, il peut se former plusieurs acides volatils, dont les formules sont :

$$C^{20}H^{20}O^4$$
$$C^{18}H^{18}O^4$$
$$C^{16}H^{16}O^4$$
$$C^{14}H^{14}O^4.$$

Le premier de ces acides ne diffère de l'essence primitive que par la fixation de 2 éq. d'oxygène, et présente la même composition qu'un acide que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide caprique*. Les autres acides se déduisent de l'essence par la séparation successive de C^2H^2, $2C^2H^2$, $3C^2H^2$ etc., etc., dont les éléments brûlés par l'oxygène de l'acide azotique, se transforment en eau et en acide carbonique.

Essence de camomille.

§ 1622. L'essence de camomille romaine renferme deux principes distincts: l'un, formé de carbone et d'hydrogène, est représenté par la formule $C^{10}H^8 = 4$ vol. vap., c'est donc un isomère de l'essence de térébenthine; le second a pour formule $C^{10}H^8O^2 = 4$ vol. vap., et ne diffère du précédent que par 2 éq. d'oxygène.

Si l'on chauffe cette dernière substance avec de l'hydrate de potasse, le mélange se boursoufle par suite d'un dégagement abondant d'hydrogène, et il se forme un sel de potasse dont on peut isoler facilement l'acide en le sursaturant par l'acide sulfurique. Cet acide, qui présente l'identité la plus parfaite avec celui que l'on retire de la racine d'angélique, a pour formule $C^{10}H^8O^4$; il ne diffère du principe oxygéné de l'essence de camomille que par la fixation de 2 éq. d'oxygène. Il se volatilise sans décomposition, et se condense sous forme de belles aiguilles blanches, semblables à celles de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on fait agir une dissolution alcoolique de potasse sur l'essence de camomille, on n'observe plus de dégagement d'hydrogène, et il se forme un acide différent du précédent et qui présente toutes les propriétés de l'acide valérianique. La réaction qui lui donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^{10}H^8O^2 + KO.HO = KO.C^{10}H^9O^3.$$

Essence de pomme de terre, ou alcool amylique, $C^{10}H^{12}O^2$.

§ 1623. On obtient cette essence lorsqu'on soumet à la distillation pour en obtenir l'alcool, les liqueurs qui résultent de l'action du ferment sur la fécule de pomme de terre; on l'obtient encore dans

la distillation des liqueurs alcooliques produites par la fermentation des céréales ou du raisin. Cette essence accompagne donc constamment les produits de la fermentation alcoolique. C'est à la fin de la distillation des eaux-de-vie de fécule qu'on recueille la plus forte proportion d'essence; il passe alors une eau laiteuse abandonnant, par le repos, une huile qui vient nager à la surface. La composition de cette huile est très-complexe; lorsqu'on la soumet à la distillation, elle commence à bouillir vers 85°; mais son point d'ébullition s'élève jusqu'à 132°, où il se maintient pendant quelque temps. Le dernier produit, que l'on recueille à part, se compose presque entièrement de l'essence cherchée. On le purifie en le soumettant à de nouvelles rectifications, et en fractionnant les produits de la distillation; on ne doit regarder comme de l'essence pure que celle qui bout rigoureusement à 132°.

L'essence de pomme de terre est un liquide huileux, incolore, d'une odeur forte et désagréable, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est 0,818 à 15°; celle de sa vapeur 3,15; son équivalent $C^{10}H^{12}O^{2}$ correspond à 4 volumes. Elle se solidifie en feuillets cristallins à — 20°; elle tache le papier à la manière des essences, mais la tache disparaît promptement parce que l'huile se volatilise. L'essence de pomme de terre ne s'enflamme, à l'approche d'un corps embrasé, que quand elle est portée à une température de 50 à 60°; c'est seulement alors que sa vapeur est assez abondante pour entretenir la combustion. Elle ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, mais elle est soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. L'essence de pomme de terre exerce la rotation vers la gauche.

On a dérivé, de l'essence de pomme de terre, un grand nombre de composés, présentant une analogie telle avec ceux que l'on a obtenus au moyen de l'alcool et de l'esprit de bois, que les chimistes n'ont pas hésité à regarder cette essence comme un véritable alcool, auquel ils ont donné le nom d'*alcool amylique*. Dans l'étude que nous allons faire de ces composés, nous suivrons le même ordre que dans celle des composés viniques et méthyliques; on saisira ainsi plus facilement leur parfaite analogie.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique.

§ 1624. Si l'on mêle parties égales d'essence de pomme de terre et d'acide sulfurique concentré, et qu'on agite, il se forme une liqueur brune qui, saturée par du carbonate de baryte, donne du sulfate de baryte, et un sel de baryte soluble, dont on décolore la dissolution par du noir animal. La liqueur, évaporée à une douce

chaleur, donne de petites lamelles cristallines de *sulfamylate de baryte*, dont la formule est $BaO.(C^{10}H^{11}O.2SO^{3})+3HO$. Ce sel se décompose à la température de l'ébullition. Sa dissolution, décomposée par le sulfate de potasse, donne, après évaporation et dessiccation dans le vide, un résidu cristallin de *sulfamylate de potasse* $KO.(C^{10}H^{11}O.2SO^{3})$. Si l'on précipite, au contraire, la baryte par de l'acide sulfurique versé goutte à goutte, on obtient une dissolution d'acide sulfamylique libre, qui, par l'ébullition, se décompose facilement en acide sulfurique, et alcool amylique $C^{10}H^{12}O^{2}$ ou $C^{10}H^{11}O.HO$.

§ 1625. Si l'on fait agir un excès d'acide sulfurique concentré sur l'alcool amylique, et que l'on chauffe à l'ébullition, on obtient un hydrogène carboné $C^{10}H^{10}$, l'*amylène*, qui est à l'alcool amylique $C^{10}H^{11}O.HO$, ce que le gaz oléfiant $C^{4}H^{4}$ est à l'alcool vinique $C^{4}H^{5}O.HO$. Tous les réactifs qui exercent une soustraction d'eau sur l'alcool vinique modifient d'une manière analogue l'alcool amylique ; ainsi, l'acide phosphorique anhydre et l'acide phosphorique en dissolution concentrée, les gaz fluoborique et fluosilicique, le chlorure de zinc produisent le même effet que l'acide sulfurique concentré. Comme c'est le chlorure de zinc qui donne la décomposition la plus nette, c'est lui qu'on emploie ordinairement pour obtenir l'amylène parfaitement pur. On chauffe, dans une cornue, de l'alcool amylique avec une dissolution de chlorure de zinc marquant 70° à l'aréomètre; on agite fréquemment pendant que la température s'élève; l'essence finit par se dissoudre complétement, et l'on chauffe alors jusqu'à distillation. Le liquide, distillé, est rectifié de nouveau dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et on ne recueille que la partie la plus volatile. Celle-ci est agitée, à plusieurs reprises, avec de l'acide sulfurique concentré, et soumise à une dernière distillation.

L'amylène que l'on obtient ainsi est un liquide incolore, très-fluide, bouillant à 39°; la densité de sa vapeur est 2,45, et son équivalent $C^{10}H^{10}$ correspond à 4 volumes de vapeur, comme celui du gaz oléfiant.

L'amylène est susceptible de former deux produits isomères, le *paramylène* $C^{20}H^{20}$, et le *métamylène*, dont la formule est $C^{30}H^{30}$ ou $C^{40}H^{40}$. Ces deux produits prennent ordinairement naissance en même temps que l'amylène, et se trouvent dans les dernières portions de la distillation ; mais on peut les obtenir directement, en distillant, plusieurs fois de suite, l'amylène avec le chlorure de zinc. Le paramylène bout vers 160° ; sa densité de vapeur est double de celle de l'amylène, ce qui a déterminé à écrire sa formule $C^{20}H^{20}$.

Le métamylène ne distille qu'à 300°, mais il est probable qu'il n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

§ 1626. On n'a pas réussi, jusqu'ici, à préparer l'*éther amylique* $C^{10}H^{11}O$, par la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique; mais on a obtenu ce composé en faisant agir une dissolution alcoolique de potasse sur l'éther amylchlorhydrique $C^{10}H^{11}Cl$, dont nous parlerons tout à l'heure. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, et qui bout à 110°.

Éthers amyliques composés, et acides amyliques composés.

§ 1627. On ne connaît pas encore l'*éther amylsulfurique* $C^{10}H^{11}O.SO^3$, ni l'*éther amylazotique* $C^{10}H^{11}O.AzO^5$, mais on produit un *éther amylazoteux* $C^{10}H^{11}O.AzO^3$, en recueillant, dans l'alcool amylique, les vapeurs nitreuses qui se dégagent quand on traite l'amidon par l'acide azotique. Par la distillation, on sépare l'éther amylazoteux sous forme d'un liquide jaune pâle, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau, puis avec une dissolution faible de potasse. On le sèche ensuite sur du chlorure de calcium, et on le distille de nouveau. Il bout à 96°; la densité de sa vapeur est 4,03, de sorte que son équivalent $C^{10}H^{11}O.AzO^3$ correspond à 4 volumes de vapeur, comme le produit correspondant de la série vinique. Le même éther se forme quand on fait agir l'acide azotique sur l'alcool amylique, mais il est alors mélangé avec divers produits d'oxydation, notamment avec l'acide valérianique, et l'aldéhyde méthylique.

En faisant agir l'acide borique, fondu et réduit en poudre impalpable, sur l'alcool amylique, exactement dans les circonstances qui ont été décrites (§ 1392) pour l'alcool, on obtient un résidu, l'*éther amylbiborique* $C^{10}H^{11}O.2BO^3$, solide à une basse température, mais prenant, vers 120°, une consistance visqueuse, analogue à celle du verre en fusion pâteuse. Ce corps résiste à 300° sans se décomposer, il brûle avec une flamme verte; l'eau le décompose.

Si l'on fait agir le chlorure de bore sur l'alcool amylique, on obtient un liquide huileux, qui bout sans altération vers 275°; c'est l'*éther triamylborique* $3C^{10}H^{11}O.BO^3$. Sa densité de vapeur est de 10,55.

En faisant tomber, goutte à goutte, de l'alcool amylique dans du chlorure de silicium, agitant fréquemment le mélange, puis le soumettant à la distillation en ne recueillant que le produit qui passe de 320° à 340°, on obtient un liquide, que l'on purifie par plusieurs distillations; c'est l'*éther triamylsilicique* $3C^{10}H^{11}O.SiO^3$. L'eau le décompose lentement.

L'*éther amylacétique* $C^{10}H^{11}O.C^4H^3O^3$ s'obtient en distillant 1 par-

tie d'alcool amylique, 2 parties d'acétate de potasse, et 1 partie d'acide sulfurique concentré. On lave le produit avec une eau alcaline, on le sèche sur du chlorure de calcium, et on le rectifie une dernière fois sur de la litharge. C'est un liquide incolore, limpide, d'une odeur aromatique, bouillant à 125°; la densité de sa vapeur est 4,46; son équivalent correspond à 4 volumes de vapeur, comme les éthers correspondants des séries vinique et méthylique.

L'acide oxalique donne, avec l'alcool amylique, deux composés qui correspondent à ceux qu'il produit avec les alcools vinique et méthylique. Lorsqu'on chauffe l'alcool amylique avec l'acide oxalique, on obtient une liqueur qui, saturée par du carbonate de chaux, donne un sel de chaux soluble, l'*amyloxalate de chaux*, dont les cristaux ont pour formule $CaO.(C^{10}H^{11}O.2C^2O^3)+2HO$; on peut préparer, à l'aide de ce sel, par double décomposition, un grand nombre d'autres amyloxalates.

Si l'on soumet, au contraire, à la distillation, le mélange d'alcool amylique et d'acide oxalique, on obtient un liquide bouillant à 260°, c'est l'*éther amyloxalique* $C^{10}H^{11}O.C^2O^3$. L'éther amyloxalique exerce la rotation vers la droite, en sens inverse de l'alcool amylique. Ce liquide, traité par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, donne de l'oxamide; si, au contraire, on fait passer du gaz ammoniac dans une dissolution d'éther amyloxalique par l'alcool absolu, on obtient une liqueur qui abandonne, par l'évaporation, des cristaux d'*éther amyloxamique* $C^{10}H^{11}O.(C^4O^5AzH^2)$.

Éthers simples de la série amylique.

§ 1628. Nous avons vu (§ 1626) comment on prépare l'éther amylique simple $C^{10}H^{11}O$. On obtient l'*éther amylchlorhydrique* $C^{10}H^{11}Cl$ en distillant parties égales de perchlorure de phosphore et d'alcool amylique; le produit est lavé avec de l'eau alcalinisée, puis séché sur du chlorure de calcium. Ce corps s'obtient également en faisant agir, pendant longtemps, l'acide chlorhydrique sur ce même alcool; la liqueur se sépare en trois couches, dont la supérieure renferme l'éther amylchlorhydrique. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 102°; son équivalent correspond à 4 volumes. Le chlore l'attaque, et, quand on épuise son action, sous l'influence des rayons solaires, on obtient un produit chloré dont la formule est $C^{10}H^3Cl^9$.

En faisant réagir, à une douce chaleur, 15 parties d'alcool amylique, 8 parties d'iode, et 1 partie de phosphore, puis, distillant le mélange, on obtient un liquide que l'on purifie par plusieurs la-

vages, une dessiccation sur le chlorure de calcium, et une nouvelle distillation. C'est l'*éther amyliodhydrique* $C^{10}H^{11}Io$.

En distillant une dissolution concentrée de sulfamylate de chaux et de cyanure de potassium, on obtient l'*éther amylcyanhydrique* $C^{10}H^{11}Cy$. Le chlorhydrate d'amylène, chauffé avec une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, produit l'*éther amylsulfhydrique,* $C^{10}H^{11}S$, liquide incolore, d'une odeur très-désagréable, bouillant à 206°. Son équivalent est représenté par 2 volumes de vapeur.

On produit l'*alcool sulfamylique* ou *mercaptan amylique* $C^{10}H^{11}S.HS$, en distillant de l'éther amylchlorhydrique $C^{10}H^{11}Cl$ avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium. C'est un liquide incolore, oléagineux, et d'une odeur alliacée ; il bout à 117°, et sa densité est 0,825 à 21°. Au contact de l'oxyde de mercure, il donne l'alcool *sulfamylmercurique* $C^{10}H^{11}S.Hg^2S$.

L'éther amyliodhydrique est décomposé par le zinc en vase clos à la température de 180°; la décomposition est plus rapide quand on remplace le zinc par un amalgame de ce métal. Les produits de la décomposition consistent en iodure de zinc, en zinc-amyle $C^{10}H^{11}Zn$, et en un liquide limpide qui, par la distillation, au bain-marie, se sépare en deux parties, l'une bouillant entre 30 et 35°, l'autre n'entrant en ébullition qu'à 150°. Ce dernier produit est l'*amyle* $C^{10}H^{11}$ correspondant à l'éthyle (§ 1446) et au méthyle (§ 1491). Son équivalent $C^{10}H^{11}$ est représenté par 2 vol. de vapeur. L'amyle est un liquide incolore, d'une faible odeur éthérée, insoluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Le liquide le plus volatil consiste en 2 produits distincts : l'un, qui bout à 35°, n'est autre chose que l'*amylène* $C^{10}H^{10}$; le second bout à 30° et a pour formule $C^{10}H^{12}$, cette formule correspond à 4 volumes de vapeur.

Produits de l'oxydation de l'alcool amylique.

§ 1629. Lorsqu'on soumet l'alcool amylique à des actions oxydantes, on le change en un acide $C^{10}H^9O^3.HO$, appelé *acide amylique*, identique avec un acide extrait de la racine de valériane, et nommé *acide valérianique*. Cet acide est à l'alcool amylique $C^{10}H^{11}O.HO$ ce que l'acide acétique $C^4H^3O^3.HO$ est à l'alcool vinique $C^4H^5O.HO$; ce que l'acide formique $C^2HO^3.HO$ est à l'alcool méthylique $C^2H^3O.HO$. On a obtenu également un produit intermédiaire, l'*aldéhyde amylique* $C^{10}H^{10}O^2$ correspondant à l'aldéhyde de la série vinique, mais qu'il est difficile d'isoler parmi les produits de l'oxydation de l'alcool amylique ; nous verrons bientôt comment on l'obtient à l'état de pureté

Lorsqu'on chauffe l'essence de pommè de terre avec un mélange d'acide sulfurique et de bichrômate de potasse, il passe, à la distillation, avec l'eau, de l'acide valérianique $C^{10}H^9O^3.HO$ et de l'éther amylvalérianique $C^{10}H^{11}O.C^{10}H^9O^3$. Si l'on traite par une dissolution de potasse, l'acide valérianique se dissout, à l'état de valérianate de potasse; l'éther amylvalérianique reste, mais il peut se transformer, complétement, à son tour, en acide valérianique, si l'on fait passer ses vapeurs sur de la chaux sodique. L'essence de pommes de terre se change, en effet, en acide valérianique, quand on chauffe ses vapeurs au contact de la chaux sodique, et c'est le meilleur moyen de préparer immédiatement cet acide à l'état de pureté. On place la chaux sodique dans un ballon chauffé au bain d'huile, à une température comprise entre 200 et 250°, et l'on y fait arriver les vapeurs d'alcool amylique; au commencement, il ne se dégage que de l'hydrogène, mais, vers la fin, ce gaz est accompagné d'hydrogènes carbonés. On laisse le ballon se refroidir, à l'abri de l'air, et pour en éviter l'accès, on le débouche dans l'eau. La masse, délayée dans l'eau, est distillée avec un excès d'acide sulfurique. La liqueur, recueillie dans un récipient, est saturée par du carbonate de soude, et la dissolution est évaporée à siccité; enfin l'on distille le résidu avec de l'acide phosphorique, et l'acide valérianique forme une couche huileuse, à la surface du liquide aqueux recueilli dans le récipient.

§ 1630. Pour extraire l'acide valérianique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette racine avec une grande quantité d'eau aiguisée d'acide sulfurique; mais on en obtient une plus grande quantité en employant le mélange suivant : 1 kil. racine de valériane, 100 gr. d'acide sulfurique, 60 gr. de bichrômate de potasse, et 5 litres d'eau. Cela tient à ce que la valériane renferme une essence, la *valérole* $C^{12}H^{10}O^2$ qui, par les réactifs oxydants, se change elle-même en acide valérianique. On ne doit commencer la distillation qu'après avoir laissé macérer le mélange pendant 24 heures.

L'acide valérianique, ou amylique, est un liquide incolore, d'une forte odeur de valériane; sa densité est 0,937 à 17°. Il bout à 175°. Son équivalent $C^{10}H^9O^3.HO$ correspond à 4 vol. de vapeur. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, et en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. La plupart des valérates sont solubles; les valérates alcalins cristallisent difficilement, celui de baryte cristallise en petits prismes brillants. Le valérate d'argent est insoluble, il a pour formule $AgO.C^{10}H^9O^3$.

L'acide valérianique anhydre $C^{10}H^9O^3$ s'obtient en traitant 6 parties de valérate de potasse par 1 partie d'oxychlorure de phosphore. C'est une huile limpide, plus légère que l'eau et bouillant à 215°.

L'eau bouillante le transforme lentement en acide valérianique hydraté.

L'acide valérianique est attaqué par le chlore, même à l'abri de la lumière solaire directe; il se change alors en *acide valérianique trichloré* $C^{10}H^{6}Cl^{3}O^{3}.HO$. Pour que la réaction soit complète, il faut chauffer vers la fin, et maintenir le courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Si l'on continue, au soleil, l'action du chlore, on obtient l'*acide quadrichloré* $C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3}.HO$.

Le valérate de baryte, distillé, à feu nu, dans une cornue, donne un produit huileux qui se volatilise. On le purifie par une nouvelle distillation, en ne recueillant que le produit qui bout à 100°. Ce composé a pour formule $C^{10}H^{10}O^{2}$; c'est l'*aldéhyde amylique* ou *valérique;* les réactifs oxydants le changent facilement en acide valérianique; cette transformation se fait, même par l'oxygène de l'air, en présence de la mousse de platine.

Huile essentielle du vin, ou éther œnanthique, $C^{4}H^{5}O.C^{14}H^{13}O^{2}$.

§ 1631. Il existe dans le vin une huile essentielle, à laquelle on attribue, en grande partie, l'odeur particulière, appelée *bouquet des vins*. Elle consiste en un éther vinique composé, renfermant un acide, nommé *acide œnanthique* (de οἶνος, vin, ἄνθος, fleur).

Lorsqu'on soumet à la distillation, de grandes quantités de vin, ou de la lie de vin, il se volatilise à la fin de l'opération une huile qui est un mélange d'*éther vinoœnanthique* et d'*acide œnanthique* libre. Comme l'éther œnanthique est plus volatil que l'acide œnanthique, on peut en opérer une séparation imparfaite par la distillation; les premiers produits sont beaucoup plus riches en éther œnanthiqué. Pour obtenir l'éther œnanthique pur, on agite l'huile brute avec une dissolution chaude de carbonate de soude, qui dissout l'acide œnanthique libre; on chauffe à la fin jusqu'à l'ébullition pour que l'éther œnanthique se sépare plus facilement et vienne former une couche huileuse à la surface. On le décante et on le soumet une seconde fois au même traitement : on le dessèche ensuite par le chlorure de calcium, et on le purifie par la distillation.

L'éther œnanthique est un liquide incolore, d'une odeur de vin très-pénétrante, d'une saveur âcre et désagréable. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 0,862; il bout à 230°, et la densité de sa vapeur est de 10,48; son équivalent $C^{4}H^{5}O.C^{14}H^{13}O^{2}$ est donc représenté par 2 volumes de vapeur. Il est facilement décomposé par une dissolution chaude de potasse, ou de soude, caustiques; il donne

alors de l'alcool et de l'acide œnanthique qui reste combiné avec l'alcali. En décomposant l'œnanthate alcalin par de l'acide sulfurique étendu, l'acide œnanthique se rassemble à la surface du liquide, sous forme d'une huile incolore, qu'il suffit de laver avec de l'eau chaude, puis de dessécher dans le vide.

L'acide œnanthique a une consistance butyreuse à la température ordinaire; mais il devient très-fluide à une température plus élevée; il bout vers 300°. Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, il rougit cependant le tournesol. L'alcool et l'éther le dissolvent en très-grande quantité. L'acide distillé est anhydre, sa formule est $C^{14}H^{13}O^{2}$; mais au contact de l'eau, il en prend 1 éq. et constitue l'acide monohydraté $C^{14}H^{13}O^{2}.HO$. En chauffant à 150° un mélange de 5 parties de sulfovinate de potasse et de 1 partie d'acide œnanthique monohydraté, on obtient de l'éther vinoœnanthique, que l'on peut purifier par une dissolution chaude de carbonate de soude. Si l'on chauffe un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide œnanthique, il se forme de l'*éther méthylœnanthique* $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{13}O^{2}$.

On n'a pas trouvé d'éther vinoœnanthique dans le jus frais des raisins, de sorte qu'il est probable que c'est un produit de fermentation.

Caoutchouc.

§ 1632. Le caoutchouc est contenu dans le suc laiteux de plusieurs végétaux; il existe sous forme de petits globules en suspension dans une liqueur aqueuse, absolument comme le sont les globules graisseux dans le lait. La plus grande partie du caoutchouc vient de l'Amérique du sud et de Java; les arbres qui le fournissent sont le *siphonia cahucha* et le *ficus elastica*. La séve laiteuse de ces arbres renferme environ 30 pour 100 de caoutchouc; lorsqu'on l'abandonne à elle-même, les globules de caoutchouc montent à la surface parce qu'ils sont plus légers que l'eau, et y forment une crème visqueuse. Cette séparation se fait plus facilement si l'on augmente par du sel marin la densité de l'eau.

Pour recueillir le caoutchouc, on pratique des incisions profondes vers le bas de l'arbre qui le produit, et l'on reçoit dans des vases de terre le liquide qui en découle. Ce liquide, enfermé dans des bouteilles hermétiquement bouchées, peut être transporté et conservé longtemps sans subir d'altération sensible. La plus grande partie du caoutchouc que l'on trouve dans le commerce est sous forme de poires, lisses ou recouvertes de dessins en creux, et généralement de couleur brune. Pour obtenir ces poires, les Indiens fa-

çonnent des moules piriformes en terre, sur lesquels ils étendent des couches successives de suc laiteux qu'ils coagulent au soleil, ou plus ordinairement, en l'exposant à un feu de branchages. Quand le caoutchouc a acquis l'épaisseur convenable, ils plongent le moule dans l'eau; celle-ci désagrége la terre, et permet de la faire sortir par le goulot qui termine la bouteille de caoutchouc. La couleur brune de la substance est due aux matières fuligineuses qui s'y déposent pendant la dessiccation au feu.

Pour obtenir le caoutchouc pur, il faut avoir recours au suc laiteux lui-même, on mêle ce suc avec 4 fois son poids d'eau et on l'abandonne au repos pendant 24 heures; les globules de caoutchouc se rassemblent à la surface, sous forme de crème. On enlève cette crème, et, par l'agitation, on la met en suspension avec une nouvelle quantité d'eau dont on augmente la densité par un peu de sel marin et d'acide chlorhydrique; après un temps plus ou moins long, le caoutchouc s'est de nouveau rassemblé à la surface ; on l'enlève et on le soumet à de nouveaux lavages, jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus rien. La matière est ensuite comprimée entre des papiers et desséchée dans le vide de la machine pneumatique. Le caoutchouc, ainsi préparé, est une substance blanche, élastique, ayant pour densité 0,925; il renferme, d'après une analyse qui en a été faite, 87,2 de carbone, et 12,8 d'hydrogène.

C'est au moyen du caoutchouc formé en poires que l'on fait toutes les préparations utilisées aujourd'hui dans l'industrie. On emploie pour cela des procédés mécaniques très-variés que nous ne pouvons décrire ici. L'élasticité du caoutchouc et son imperméabilité le rendent très-précieux pour une foule d'objets de chirurgie et de toilette ; on en fait aussi un fréquent usage dans nos laboratoires de chimie et de physique. On s'en sert, depuis quelques années, pour recouvrir des étoffes, qu'il rend ainsi imperméables.

Le caoutchouc est dur à une basse température; mais il se ramollit beaucoup par la chaleur; à 25° il est d'une grande flexibilité. Il fond vers 120° et donne alors un liquide visqueux, qui ne reprend son état primitif qu'après un temps très-long. Si on le chauffe davantage, le liquide acquiert plus de fluidité et reste indéfiniment visqueux malgré le refroidissement. Le caoutchouc fondu, délayé avec une petite quantité d'huile grasse, est employé avec succès pour graisser les robinets. Il brûle, au contact d'un corps embrasé, avec une flamme brillante et très-fuligineuse. Si on le chauffe jusqu'à distillation, il se transforme en plusieurs huiles essentielles, très-différemment volatiles, et qui se modifient elles-mêmes par de nouvelles distillations.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. L'eau bouillante le ramollit et le gonfle, mais ne le dissout pas. L'éther, les essences, le sulfure de carbone le dissolvent, au contraire, facilement, et donnent des liqueurs qui déposent, après leur évaporation spontanée, une couche de caoutchouc élastique et imperméable, sur les objets où on les a appliquées.

Le caoutchouc, chauffé au contact du soufre à une température de 80 à 100°, ou plongé pendant quelques minutes dans un mélange de 40 parties de sulfure de carbone et de 1 partie de chlorure de soufre, éprouve des modifications remarquables dans ses propriétés physiques, et notamment dans son élasticité. Ainsi le caoutchouc ordinaire est mou au-dessus de 10°; mais il devient très-dur à une température plus basse. Le caoutchouc, modifié par le soufre, ou *vulcanisé* comme on l'appelle, reste parfaitement élastique, même aux plus basses températures. Le caoutchouc vulcanisé ne colle pas comme le caoutchouc ordinaire; il est aujourd'hui employé pour une foule d'usages. On est même parvenu dans ces derniers temps à lui donner une dureté assez grande pour qu'il puisse remplacer, dans leurs usages, la baleine, la corne et l'écaille.

Gutta-percha.

§ 1633. On trouve, depuis quelque temps, dans le commerce, une matière d'origine organique, qui présente, dans ses propriétés physiques et chimiques, beaucoup d'analogie avec le caoutchouc; c'est la *gutta-percha*, avec laquelle on fabrique des courroies pour les transmissions de mouvement des machines, et plusieurs objets qui exigent une grande solidité jointe à une certaine flexibilité. Cette matière nous vient des Indes et de la Chine; elle est probablement fournie par le suc de quelque végétal, mais, jusqu'ici, nous n'avons aucune donnée précise sur son origine.

La gutta-percha est d'un blanc grisâtre, d'une consistance qui se rapproche de celle de la corne, et nullement élastique. Elle se ramollit et devient plus élastique par une élévation de température; sa dureté primitive reparaît après le refroidissement. Elle brûle, comme le caoutchouc, avec une flamme brillante et fuligineuse. L'eau, l'alcool, les liqueurs acides ou alcalines sont sans action sur elle; mais l'éther et les essences la ramollissent d'abord, et la dissolvent ensuite. Sa composition élémentaire diffère peu de celle du caoutchouc, car on y a trouvé 87,8 de carbone et 12,2 d'hydrogène.

RÉSINES.

§ 1634. On a donné le nom de ***résines*** à des substances solides, très-répandues dans les végétaux, et qui découlent, en grande abondance, de certains d'entre eux, à l'état de dissolution dans des essences. Les résines sont solides, non volatiles, quelquefois incolores, le plus souvent colorées en jaune ou en brun ; insolubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans l'alcool absolu, qui les abandonne souvent, sous forme de cristaux, après son évaporation. La plupart des résines se comportent comme des acides faibles; elles forment des composés définis avec les alcalis, et avec d'autres oxydes métalliques. Nous ne parlerons ici que des résines de térébenthine, qui ont été le mieux étudiées jusqu'ici.

Lorsqu'on soumet, à la distillation avec de l'eau, la térébenthine qui s'écoule du *pinus maritima*, l'essence de térébenthine distille avec l'eau, et il reste une résine nommée *colophane*. La colophane est composée de trois résines jouissant des propriétés acides, et auxquelles on a donné les noms d'*acide pimarique*, d'*acide sylvique* et d'*acide pinique*. Ces trois acides ont exactement la même composition élémentaire, correspondant à la formule $C^{40}H^{30}O^{4} = C^{40}H^{29}O^{3}.HO$.

L'acide pimarique domine beaucoup sur les deux autres résines acides, et la colophane en paraît quelquefois presque entièrement formée. Pour l'obtenir, on traite, à plusieurs reprises, la colophane en poudre, avec un mélange de 5 à 6 parties d'alcool et de 1 partie d'éther ; les acides sylvique et pinique se dissolvent, et la plus grande partie de l'acide pimarique reste comme résidu ; on le purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant. L'acide pimarique se dissout très-facilement dans l'éther ; il exige 10 parties d'alcool froid, et se dissout dans son poids d'alcool bouillant. Il fond vers 125°; mais il subit alors une modification isomérique, facilement reconnaissable, lorsqu'on le dissout dans l'alcool, car il n'exige plus que 1 partie d'alcool froid. Cependant, cette modification n'est pas stable, car, au bout de quelque temps, l'acide pimarique se régénère, avec ses propriétés primitives, au milieu de la dissolution alcoolique, et la plus grande partie s'en dépose en cristaux.

L'acide pimarique, cristallisé, se change spontanément, à la longue, en acide pinique; il est alors soluble dans son poids d'alcool, et ne prend pas de forme cristalline.

Si l'on soumet l'acide pimarique à la distillation, il se condense une matière huileuse qui se fige dans le col de la cornue, et que

l'on purifie en la dissolvant dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose sous forme de lames cristallines. Cette substance est identique avec l'acide sylvique, dont nous avons indiqué la présence dans la colophane; elle diffère de l'acide pimarique par sa forme cristalline; elle fond, à peu près, à la même température de 125°, et se dissout dans 8 ou 10 fois son poids d'alcool.

On trouve, dans le commerce, un grand nombre de résines; leurs noms rappellent, en général, celui du végétal dont elles proviennent; elles présentent toutes des propriétés chimiques très-analogues à celles des résines de térébenthine.

Les résines donnent, par la distillation, des produits très-complexes; il se dégage des gaz carbonés qui brûlent avec une flamme brillante, et dont on s'est servi comme gaz d'éclairage, des huiles essentielles, et des huiles fixes. On a séparé de ces produits :

le *rétinaphte* $C^{14}H^{8}$, essence bouillant à 108°,

le *rétynile* $C^{18}H^{12}$, » » 150°,

le *rétinole*, isomère de la benzine $C^{12}H^{6}$, bouillant à 240°,

le *rétistérène*, isomère de la naphtaline (§ 1641), substance cristalline fondant à 65° et bouillant à 325°.

ESSENCES SULFURÉES.

§ 1635. On ne connaît jusqu'ici, avec précision, que deux essences sulfurées : l'essence de moutarde, et l'essence d'ail; mais il est probable que leur nombre s'augmentera beaucoup par la suite.

Essence d'ail, $C^{6}H^{5}S$.

§ 1636. On obtient cette essence en distillant les gousses d'ail avec de l'eau; il passe une huile brune d'une odeur extrêmement fétide; on la décante, et on la distille de nouveau dans un bain d'eau salée. Le produit distillé est rectifié sur du potassium jusqu'à ce qu'il ne soit plus attaqué par ce métal. L'essence d'ail est un liquide incolore, d'une odeur repoussante, moins dense que l'eau, distillant sans altération. Sa formule est $C^{6}H^{5}S$. On lui a donné le nom de *sulfure d'allyl*, parce qu'on l'a considérée comme une combinaison de soufre avec un hydrogène carboné $C^{6}H^{5}$, l'*allyl*. Cette essence donne des précipités avec plusieurs dissolutions métalliques; ainsi, si l'on en mêle une dissolution concentrée avec une dissolution également concentrée de bichlorure de mercure, il se

forme un précipité blanc qui, purifié par des lavages à l'alcool, présente la formule $(HgS)^2.C^6H^5S+(HgCl)^2.C^6H^5Cl$. Lorsqu'on mêle des dissolutions alcooliques d'essence d'ail et de bichlorure de platine, et qu'on étend d'eau la liqueur, il se forme un précipité jaune, dont la composition correspond à la formule

$$3(PtS^2.C^6H^5S)+PtCl^2.C^6H^5Cl.$$

Lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques d'essence d'ail et d'azotate d'argent, on obtient un précipité de sulfure d'argent, mêlé à un composé cristallin blanc, que l'on dissout dans l'eau bouillante. Celle-ci abandonne, dans l'obscurité, des cristaux blancs brillants, dont la composition correspond à la formule $AgO.AzO^5.C^6H^5O$; on peut le considérer comme formé par la combinaison de 1 éq. d'azotate d'argent avec 1 équivalent d'essence d'ail, dans lequel l'équivalent de soufre a été remplacé par 1 éq. d'oxygène. En traitant cette substance cristalline par l'ammoniaque, on isole le composé C^6H^5O, appelé *oxyde d'allyl*, sous forme d'une huile volatile, incolore, d'une odeur désagréable, qui se combine directement avec l'azotate d'argent, en reproduisant le composé cristallin dont nous venons de parler.

Essence de moutarde noire, $C^8H^5AzS^2$.

§ 1637. Cette essence n'existe pas toute formée dans la graine de moutarde, mais elle s'y développe, en présence de l'eau, par une espèce de fermentation, qui s'établit entre les substances contenues dans cette graine, et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure. On exprime fortement sous la presse une huile grasse que contient la graine de moutarde; on humecte le tourteau avec de l'eau, et on l'abandonne à lui-même pendant plusieurs heures; la graine, inodore d'abord, exhale bientôt l'odeur piquante de la moutarde. On la distille alors avec de l'eau, et il passe, avec les vapeurs aqueuses, une huile jaune plus dense que l'eau. Distillée, une seconde fois, avec de l'eau, elle se décolore sensiblement; mais, comme elle contient encore des substances étrangères, on la distille dans une cornue munie d'un thermomètre, et l'on sépare le liquide qui distille avant 145°; la température se fixe alors en ce point, et il passe de l'essence de moutarde pure.

L'essence de moutarde est une huile incolore, dont les vapeurs irritent fortement les yeux et le nez; elle bout à 145°. La densité de sa vapeur est 3,4; son équivalent $C^8H^5AzS^2$ correspond à 4 vol. de vapeur; elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther, mais insoluble

dans l'eau. Elle n'exerce pas de pouvoir rotatoire. Sa formule $C^8H^5AzS^2$ peut être écrite $C^6H^5S.C^2AzS$, ce qui en fait une combinaison d'essence d'ail C^6H^5S et de sulfocyanogène; c'est, en effet, ainsi qu'il faut considérer la constitution de cette substance; car, si l'on traite l'essence de moutarde par le monosulfure de potassium, on obtient, par distillation, de l'essence d'ail C^6H^5S, et la liqueur renferme du sulfocyanure de potassium. Si l'on fait passer de la vapeur d'essence de moutarde, sur un mélange de chaux et de soude caustique, chauffé à 120°, on obtient de l'oxyde d'allyl C^6H^5O, et le résidu renferme des sulfocyanures.

§ 1638. L'essence de moutarde donne, soit avec le gaz ammoniac, soit avec l'ammoniaque liquide, une combinaison cristallisée, la *thiosinammine*, $C^8H^5AzS^2.AzH^3$, qui est un véritable alcaloïde. On redissout cette substance dans l'eau bouillante; la liqueur, décolorée par le noir animal, abandonne, par évaporation, la thiosinammine, sous forme de cristaux prismatiques, d'un blanc éclatant. La thiosinammine se dissout dans l'acide chlorhydrique, mais le composé ne cristallise pas; si l'on verse, dans la dissolution, du bichlorure de platine, il se forme un précipité cristallin, jaune, qui a pour formule $(C^8H^5AzS^2.AzH^3).HCl+PtCl^2$. La thiosinammine se dissout également dans les acides sulfurique, azotique, acétique, mais les combinaisons ne cristallisent pas.

Chauffé avec de l'oxyde de plomb ou de mercure, elle perd complétement son soufre, et il se forme un nouvel alcaloïde $C^8H^6Az^2$, nommé *sinammine:*

$$C^8H^5AzS^2.AzH^3+2PbO=C^8H^6Az^2+2PbS+2HO.$$

On mêle la thiosinammine pulvérisée avec de l'hydrate de protoxyde de plomb, fraîchement précipité et humide, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide filtré ne noircisse plus par l'addition de la potasse. On traite ensuite, à plusieurs reprises, par de l'alcool bouillant qui dissout la sinammine, et qui laisse, après l'évaporation, une masse sirupeuse dans laquelle des cristaux se développent.

La sinammine a une réaction fortement alcaline, mais elle ne forme qu'un petit nombre de sels cristallisables; sa dissolution chlorhydrique donne, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune floconneux, ayant pour formule $C^8H^6Az^2.2HCl+2PtCl^2$.

Si l'on fait digérer l'huile de moutarde avec de l'hydrate d'oxyde de plomb, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de cet oxyde cesse

de devenir noire, et qu'on reprenne ensuite par de l'eau bouillante, on dissout une nouvelle substance, la *sinapoline* $C^{14}H^{12}Az^{2}O^{2}$, qui jouit également des propriétés basiques; la réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$2C^{8}H^{8}AzS^{2} + 6PbO + 2HO = C^{14}H^{12}Az^{2}O^{2} + 4PbS + 2(PbO.CO^{2}).$$

La sinapoline cristallise, de sa dissolution aqueuse, en paillettes d'un éclat gras; elle bleuit le tournesol rouge; sa dissolution dans l'acide chlorhydrique donne, avec le bichlorure de mercure, un précipité cristallin.

Acide myronique et myrosine.

§ 1639. La graine de moutarde noire renferme une substance acide, l'*acide myronique*, combinée avec la potasse, qui, sous l'influence de l'eau et d'un ferment particulier, la *myrosine*, également contenue dans la graine, se transforme en essence de moutarde par une fermentation, de nature particulière, appelée *fermentation sinapique*. Pour extraire le myronate de potasse, on chauffe, avec de l'alcool à 85°, la graine de moutarde noire, préalablement débarrassée de son huile grasse, par la pression. Le ferment, la myrosine, se coagule ainsi et devient inactif. On exprime de nouveau la matière et on la traite par de l'eau tiède, qui dissout le myronate de potasse; en ajoutant de l'alcool à cette nouvelle dissolution, on coagule quelques substances mucilagineuses; la liqueur, évaporée, abandonne des cristaux de myronate de potasse.

En versant de l'acide tartrique dans une dissolution concentrée de myronate de potasse, on précipite la plus grande partie de la potasse, et il reste une liqueur très-acide, qui laisse, après son évaporation, une matière sirupeuse qui ne cristallise pas. On ne connaît pas encore la composition de l'acide myronique.

On sépare la myrosine, en épuisant avec de l'eau froide, la graine de moutarde blanche; on évapore le liquide filtré, à une basse température, et on y verse de l'alcool, qui précipite la myrosine. On ne peut pas extraire la myrosine de la graine de moutarde noire, parce que celle-ci donne de l'essence de moutarde aussitôt qu'elle est mouillée par de l'eau. La myrosine ne peut être remplacée, pour la fermentation sinapique, par aucun des autres ferments connus.

DE QUELQUES PRODUITS IMPORTANTS QUI SE FORMENT PENDANT LA DISTILLATION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

§ 1640. Nous réunirons dans ce chapitre quelques substances importantes, produites par la distillation des matières organiques et qui n'ont pas encore été rattachées, d'une manière certaine, à quelque grande série. Nous y joindrons les essences hydrocarbonées naturelles, connues sous le nom de *naphte* et de *pétrole*, et qui prennent probablement naissance, de la même manière, dans le sein de la terre.

Naphtaline, $C^{20}H^{8}$.

§ 1641. Cette substance remarquable se forme lorsqu'on décompose un grand nombre de substances organiques, à une température élevée. Il s'en produit une quantité notable dans la distillation de la houille pour le gaz d'éclairage. Salie d'une matière huileuse et de noir de fumée, la naphtaline vient se déposer, en cristaux, sur les parois des tuyaux qui conduisent le gaz au sortir des cornues de calcination; on est obligé de la retirer, de temps en temps, parce qu'elle finirait par les boucher complétement. C'est ordinairement de ces dépôts que l'on extrait la naphtaline, dans les laboratoires. Le moyen le plus simple consiste à employer le procédé que nous avons décrit (§ 1583) pour extraire, par sublimation, l'acide benzoïque de la résine de benjoin. La naphtaline que l'on obtient ainsi est presque pure ; pour compléter sa purification, on la dissout dans l'alcool bouillant, dont elle se dépose de nouveau, en cristaux, par le refroidissement.

La naphtaline cristallise en belles lames rhomboïdales, blanches, d'un éclat gras; elle possède une odeur particulière, très-persistante; elle fond à 79° et bout à 212°. La densité de sa vapeur est 4,53, et son équivalent $C^{20}H^{8}$ correspond à 4 volumes de vapeur. L'eau chaude en dissout une très-petite quantité, car l'eau, chauffée avec de la naphtaline, se trouble un peu en refroidissant. L'alcool en dissout le quart de son poids; l'éther et les essences en dissolvent encore de plus grandes quantités.

§ 1642. Le chlore attaque facilement la naphtaline; celle-ci se liquéfie d'abord sous l'action du chlore, mais se solidifie de nouveau si cette action se prolonge. Si l'on exprime alors la matière dans du papier joseph, et qu'on la fasse cristalliser dans l'éther, on obtient une substance homogène, qui a pour formule $C^{20}H^{8}Cl^{4}$; on peut la

considérer comme une combinaison de 1 éq. de naphtaline, et de 4 éq. de chlore. Le liquide qui précède la formation de ce composé cristallin a pour formule $C^{20}H^{8}Cl^{2}$; il résulte de la combinaison de 1 éq. de naphtaline avec 2 éq. de chlore. La formule du composé cristallin peut être écrite $C^{20}H^{6}Cl^{2}.2HCl$; on considère alors la substance comme une combinaison de 1 éq. de naphtaline bichlorée $C^{20}H^{6}Cl^{2}$ avec 2 éq. d'acide chlorhydrique. C'est, en effet, de cette manière que la substance se décompose par l'action de la chaleur: l'acide chlorhydrique se dégage, et la naphtaline bichlorée $C^{20}H^{6}Cl^{2}$ se condense sous forme d'un liquide incolore. La substance liquide $C^{20}H^{8}Cl^{2}$ se décompose également par la chaleur en acide chlorhydrique et en naphtaline monochlorée $C^{20}H^{7}Cl$; sa formule peut donc être écrite $C^{20}H^{7}Cl.HCl$. Ce ne sont pas là les seules substances que l'on puisse dériver de la naphtaline, par l'action du chlore; il en existe un grand nombre d'autres, que l'on obtient au moyen des deux premières, en les soumettant à divers réactifs, ou en faisant agir le chlore sur les produits qu'ils donnent par distillation. Nous nous contenterons d'indiquer les formules des principales de ces substances.

Naphtaline		$C^{20}H^{8}$
Naphtaline	monochlorée	$C^{20}H^{7}Cl$
»	bichlorée	$C^{20}H^{6}Cl^{2}$
»	trichlorée	$C^{20}H^{5}Cl^{3}$
»	quadrichlorée	$C^{20}H^{4}Cl^{4}$
»	séchlorée	$C^{20}H^{2}Cl^{6}$
»	perchlorée	$C^{20}Cl^{8}$;

par l'action du brôme on a obtenu

Naphtaline	monobrômée	$C^{20}H^{7}Br$
»	bibrômée	$C^{20}H^{6}Br^{2}$
»	tribrômée	$C^{20}H^{5}Br^{3}$
»	quadribrômée	$C^{20}H^{4}Br^{4}$;

par l'action successive du brôme et du chlore

Naphtaline	brômobichlorée	$C^{20}H^{5}BrCl^{2}$
»	bibrômochlorée	$C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}$
»	brômotrichlorée	$C^{20}H^{4}BrCl^{3}$
»	bibrômotrichlorée	$C^{20}H^{3}Br^{2}Cl^{3}$;

auxquels il faut joindre les groupements plus complexes, que l'on peut considérer, soit comme des combinaisons, avec le chlore ou le brôme, de la naphtaline primitive ou des naphtalines chlorées et

brômées ; soit comme des chlorhydrates de naphtaline chlorée ; nous écrirons leurs formules d'après ces deux manières de voir :

$C^{20}H^{8}.Cl^{2}$	ou	$C^{20}H^{7}Cl.HCl$
$C^{20}H^{6}Cl^{2}.Cl^{2}$		$C^{20}H^{5}Cl^{3}.HCl$
$C^{20}H^{6}Br^{2}.Cl^{2}$		$C^{20}H^{5}Br^{2}Cl.HCl$
$C^{20}H^{5}Br^{3}.Br^{2}$		$C^{20}H^{4}Br^{4}.HBr$
$C^{20}H^{8}.Cl^{4}$		$C^{20}H^{6}Cl^{2}.2HCl$
$C^{20}H^{7}Cl.Cl^{4}$		$C^{20}H^{5}Cl^{3}.2HCl$
$C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}.Br^{4}$		$C^{20}H^{2}Br^{4}Cl^{2}.2HBr$.

§ 1643. L'acide azotique réagit facilement sur la naphtaline, à la température de l'ébullition ; il la transforme rapidement en une huile qui se solidifie par le refroidissement ; cette matière doit être purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Sa formule est $C^{20}H^{7}(AzO^{4})$; c'est la naphtaline dans laquelle 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. du composé AzO^{4}. En continuant l'action de l'acide azotique, on obtient successivement

la *binitronaphtaline* $C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$,
et la *trinitronaphtaline* $C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{3}$.

En faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique de mononitronaphtaline $C^{20}H^{7}(AzO^{4})$, on obtient une base organique, la *naphtalidame* $C^{20}H^{9}Az$.

$$C^{20}H^{7}(AzO^{4}) + 6(AzH^{3}.2HS) = C^{20}H^{9}Az + 4HO + 6S + 6(AzH^{3}.HS).$$

Cette substance cristallise en aiguilles blanches, fondant à 30°, et bouillant vers 300°, sans altération ; elle se combine avec les acides et forme des sels cristallisables ; la formule du chlorhydrate est $C^{20}H^{9}Az.HCl$, celle du sulfate $(C^{20}H^{9}Az.HO).SO^{3}$.

Dans les mêmes circonstances, la binitronaphtaline $C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$, et la trinitronaphtaline $C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{3}$, donnent d'autres alcaloïdes $C^{20}H^{8}Az^{2}$, $C^{20}H^{7}Az^{3}$.

En faisant agir l'acide azotique sur les naphtalines chlorées, on obtient, tantôt des remplacements de l'hydrogène par le composé AzO^{4}, tantôt des produits d'oxydation, dans lesquels la molécule de naphtaline se modifie par la substitution de l'oxygène à la place de l'hydrogène ; on a obtenu ainsi

la *binitronaphtaline trichlorée*	$C^{20}H^{3}Cl^{3}(AzO^{4})^{2}$
et les produits d'oxydation	$C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{2}.O^{2}$
	$C^{20}Cl^{6}O^{2}.O^{2}$
	$C^{20}H^{5}ClO^{2}.O^{4}$
	$C^{20}HCl^{5}O^{2}.O^{4}$.

On voit qu'aucun hydrogène carboné ne donne des produits dérivés plus nombreux que la naphtaline, mais cela tient peut-être à ce qu'aucun autre n'a été étudié, sous ce point de vue, avec autant de soin.

§ 1644. L'acide sulfurique, concentré, agit facilement sur la naphtaline et donne des acides composés. Lorsqu'on chauffe, vers 90°, de la naphtaline avec de l'acide sulfurique concentré, elle s'y dissout et forme une liqueur sirupeuse, ordinairement rougeâtre, qui, abandonnée à l'air humide, se prend en une masse cristalline. Cette masse se dissout facilement dans l'eau, et donne une liqueur acide qui fournit, avec le carbonate de plomb, deux sels inégalement solubles dans l'alcool. L'acide, dont le sel de plomb est le plus soluble dans l'alcool, est, de beaucoup, le plus abondant; on lui a donné le nom d'*acide sulfonaphtalique;* la formule générale de ses sels desséchés est $RO.(C^{20}H^{7}S^{2}O^{5})$. L'autre acide a reçu le nom d'*acide sulfonaphtique;* on ne connaît pas exactement sa composition.

En faisant agir l'acide sulfurique concentré sur la naphtaline trichlorée, et sur la naphtaline quadrichlorée, on obtient des acides complétement analogues à l'acide sulfonaphtalique. Les formules générales de leurs sels désséchés sont

$$RO.(C^{20}H^{4}Cl^{3}.S^{2}O^{5}),$$
$$RO.(C^{20}H^{3}Cl^{4}.S^{2}O^{5}).$$

En remplaçant l'acide sulfurique monohydraté par l'acide sulfurique anhydre, on obtient, outre les mêmes acides composés, deux substances indifférentes, cristallisables : l'une, la *sulfonaphtaline*, a pour formule $C^{20}H^{6}.SO^{2}$; la seconde a reçu le nom de *sulfonaphtalide*, et sa composition paraît correspondre à la formule $C^{24}H^{10}.SO^{2}$. Ces substances sont ordinairement accompagnées d'une matière colorante rouge, dont on ne connaît pas encore exactement la composition.

Paraffine.

§ 1645. Cette substance se trouve en petite quantité parmi les produits de la distillation des houilles et de celle d'un grand nombre de matières organiques; elle se concentre dans les substances qui se volatilisent les dernières, lorsqu'on soumet ces produits à une nouvelle distillation. Pour l'en extraire, on chauffe la matière avec de l'acide sulfurique concentré, qui charbonne la plus grande partie des substances mélangées à la paraffine pure; et, si l'on abandonne

la liqueur au repos, à une température de 50 à 60°, la paraffine pure vient former, à la surface, unc couche huileuse qui se solidifie par le refroidissement. On exprime la matière, à plusieurs reprises, dans du papier joseph, qui absorbe des substances huileuses, et on achève de la purifier en la dissolvant dans de l'alcool bouillant, ou dans un mélange d'alcool et d'éther, dont elle se dépose par le refroidissement, sous forme de paillettes brillantes, d'un éclat gras.

On obtient aussi une grande quantité de paraffine en distillant un mélange de cire et de chaux; le produit huileux se solidifie par le refroidissement; on l'exprime dans du papier joseph, et l'on en obtient la paraffine pure par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther.

La paraffine fond à 47°; elle bout vers 370°; mais, si l'on ne chauffe pas avec précaution, une petite portion se décompose et donne des produits gazeux. Elle se distingue par une grande stabilité; en effet, l'acide sulfurique concentré, à une température qui ne dépasse pas beaucoup 100°, l'acide azotique ordinaire, le chlore, sont sans action sur elle; c'est à cette propriété qu'elle doit son nom (de *parum affinis*). La paraffine brûle à l'air, avec une flamme brillante; on en a fait des bougies de très-bonne qualité. 100 parties d'alcool bouillant en dissolvent environ 3,5; la presque totalité se dépose par le refroidissement.

On a donné le nom d'*eupione* à des huiles volatiles, que l'on obtient, en quantité plus ou moins grande, dans la préparation de la paraffine; ce sont des mélanges de divers hydrogènes carbonés, analogues à ceux qui constituent le pétrole.

Acide phénique, phénol, ou acide carbolique, $C^{12}H^5O.HO$.

§ 1646. On a donné ces divers noms à un produit extrait du goudron de houille. Pour le séparer, on distille la partie huileuse de ce goudron, et l'on recueille à part ce qui passe entre 150 et 200°. Le liquide qui distille entre ces deux températures est agité, à plusieurs reprises, avec une dissolution très-concentrée de potasse caustique, à laquelle on ajoute des fragments d'hydrate de potasse; l'huile dégage une odeur désagréable et se fige en une masse cristalline. On ajoute alors de l'eau, et l'on chauffe à l'ébullition; le liquide se sépare en deux couches : une couche huileuse, légère, que l'on enlève, et un liquide aqueux, plus pesant, que l'on traite par l'acide chlorhydrique. Il se sépare ainsi une huile, qui vient à la surface; on la décante; on la fait digérer sur du chlorure de calcium, et on la soumet à plusieurs distillations. Cette huile est

l'acide phénique, elle se solidifie à une basse température. Cet acide se forme également dans la d stillation de l'acide salicylique avec la chaux, et dans celle du benjoin.

L'acide phénique, à la température ordinaire, est un composé cristallin blanc, qui fond vers 35° et bout à 188°; sa densité est 1,065 à +18°; il est un peu soluble dans l'eau, et, en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Il se combine avec la potasse et donne un sel cristallin $KO.C^{12}H^{5}O$; il forme des combinaisons analogues avec la baryte et la chaux. Il réduit plusieurs sels métalliques, notamment les sels d'argent et de mercure.

Le chlore attaque facilement l'acide phénique; on a obtenu ainsi les acides phéniques

bichloré.... $C^{12}H^{3}Cl^{2}O.HO$,
et trichloré.... $C^{12}H^{2}Cl^{3}O.HO$.

Le brôme donne des produits analogues.

L'acide azotique attaque également l'acide phénique, et donne successivement, l'*acide binitrophénique* $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O.HO$, et l'*acide trinitrophénique* $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O.HO$. On prépare ordinairement ces deux produits en attaquant directement, par l'acide azotique, la portion de l'huile de goudron de houille qui distille entre 170 et 190°; il s'établit une réaction très-vive, à la suite de laquelle on obtient une masse brune, qu'on lave avec de l'eau froide, et que l'on dissout dans de l'eau ammoniacale portée à l'ébullition. La liqueur abandonne, par le refroidissement, du *binitrophénate d'ammoniaque*, que l'on purifie par plusieurs cristallisations; ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne de l'acide binitrophénique. Cet acide cristallise en prismes droits, à base rectangulaire, légèrement jaunâtres; il se décompose brusquement par la chaleur; il se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, et s'en dépose entièrement par le refroidissement; l'alcool et l'éther le dissolvent en grande quantité.

L'acide azotique bouillant attaque facilement l'acide binitrophénique, et le change en *acide trinitrophénique* $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O.HO$. Ce dernier acide est connu depuis longtemps, sous des noms très-divers; on l'a appelé successivement *amer de Welter*, *acide carbazotique*, *acide picrique*,... On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur les substances organiques les plus diverses, notamment sur les substances azotées d'origine animale, telles que la soie, la fibrine, et les tissus animaux. La salicine, traitée par l'acide azotique, donne une grande quantité d'acide trinitrophénique, et nous verrons qu'on l'obtient également en traitant l'indigo par le même

acide. L'acide trinitrophénique cristallise en prismes jaunes brillants; il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout en proportion notable dans l'eau chaude. L'alcool et l'éther en dissolvent une grande quantité. Il forme avec les bases des sels jaunes cristallisables, qui détonent par la chaleur.

Créosote, $C^{28}H^{16}O^{4}$.

§ 1647. On extrait, du goudron de bois, et de l'acide pyroligneux, une substance liquide, la *créosote*, qui présente de l'intérêt parce qu'on l'emploie pour calmer les douleurs de dents. Sa préparation est longue et compliquée. On distille le goudron de bois jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une masse poisseuse; la liqueur, distillée, se partage dans le récipient en trois couches; c'est la couche inférieure qui renferme la créosote; on la sature par du carbonate de soude, on décante l'huile qui surnage, et on la soumet à une nouvelle distillation; on rejette les premiers produits, qui sont plus légers que l'eau, on recueille l'huile plus dense, et on la distille de nouveau. Cela fait, on agite cette huile, à plusieurs reprises, avec une dissolution faible et chaude d'acide phosphorique, on la lave jusqu'à ce qu'elle n'abandonne plus d'acide, et on la traite par une lessive alcaline d'une densité de 1,12; la créosote abandonne alors l'huile et se dissout dans la liqueur alcaline. On sépare cette liqueur et on l'expose pendant quelque temps à l'air, qui oxyde une substance étrangère, laquelle colore fortement la liqueur. Enfin, on distille la dissolution, après l'avoir saturée par l'acide phosphorique; la créosote se volatilise avec de l'eau et se sépare dans le récipient, sous forme d'une couche huileuse.

La créosote est un liquide huileux, incolore, d'une odeur pénétrante et désagréable, d'une saveur âcre et brûlante; elle cautérise les tissus organiques, coagule l'albumine, et prévient la putréfaction de la viande. Elle bout vers 200°, sans altération; insoluble dans l'eau, elle est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle forme, avec la potasse et la soude, des combinaisons cristallines, dont les acides la séparent sans altération. Sa composition correspond à la formule $C^{28}H^{16}O^{4}$.

La créosote est employée en médecine à l'état de dissolution alcoolique.

Naphte ou pétrole.

§ 1648. Dans plusieurs contrées, il sort du sol, des huiles odorantes, ordinairement accompagnées d'eaux chaudes ou froides, et quelquefois, de gaz combustibles ; lorsque les liquides sont recueillis dans des bassins naturels ou artificiels, l'huile forme une couche à la surface. On donne à ces huiles le nom général de *pétrole;* mais elles sont évidemment de nature très-diverse, car les unes distillent presque entièrement sans altération ; tandis que les autres laissent un résidu considérable d'huile fixe, qui se décompose par la chaleur. Les sources les plus abondantes de pétrole sont dans les environs de Baku en Perse ; il s'y dégage en même temps, des fissures du sol, des jets considérables de gaz combustibles, assez continus pour que les habitants les utilisent à la cuisson de leurs aliments. On trouve également de ces sources de pétrole à Amiano, dans le duché de Parme. On purifie le pétrole en le distillant avec de l'eau ; les produits sont connus dans le commerce sous le nom d'*huiles de naphte* ou de *pétrole*.

L'huile de naphte a une densité de 0,84 environ ; elle possède une odeur particulière ; elle ne renferme pas d'oxygène et paraît être formée par le mélange de plusieurs hydrogènes carbonés. Si on la distille dans une cornue munie d'un thermomètre, on reconnaît que l'ébullition commence lorsque le thermomètre marque de 120 à 140°, mais la température s'élève successivement, et les dernières portions ne distillent qu'au-dessus de 300°. Si l'on fractionne les produits de la distillation, on obtient, comme produit le plus volatil, un liquide qui bout vers 90°, et une série de produits qui bouillent à des températures de plus en plus élevées, mais, jusqu'ici, on n'a pas réussi à séparer un liquide présentant un point d'ébullition constant, et l'on n'a obtenu que des mélanges. La composition des produits les plus volatils correspond, à peu près, à la formule CH: ce sont des isomères du gaz olefiant ; les produits moins volatils renferment moins d'hydrogène.

Les huiles essentielles qui constituent le pétrole sont remarquables par la résistance qu'elles opposent aux agents chimiques ; elles sont à peine attaquées par l'acide sulfurique concentré et par l'acide azotique. On s'en sert, dans les laboratoires, pour conserver le potassium (§ 426).

CORPS GRAS.

§ 1649. On donne, vulgairement, le nom de *corps gras* à des substances d'origine organique, liquides ou solides, mais facilement fusibles, qui, étendues à l'état liquide sur le papier, le rendent translucide en y formant des taches persistantes, désignées sous le nom de taches de graisse. Les corps gras sont définis pour le chimiste par des propriétés chimiques, et, surtout, par leur mode de composition, ainsi que nous le verrons plus loin.

On rencontre les matières grasses, et dans le règne végétal, et dans le règne animal; elles paraissent identiques dans les deux règnes; aussi quelques physiologistes ont-ils admis que les animaux ne font que s'assimiler celles qui existent dans les végétaux, sans leur faire subir de changement chimique. Bien que nous réservions pour la fin de ce cours l'étude des principales matières qui constituent l'économie animale, nous ne séparerons pas ici les substances grasses des deux règnes.

Les corps gras retirés des végétaux, sont ordinairement fluides à la température ordinaire, mais plusieurs se figent et se solidifient, plus ou moins complétement, à une basse température. Leur liquidité n'est très-complète qu'à une température élevée; à la température ordinaire, ils présentent une certaine viscosité que l'on appelle *consistance huileuse*. La graisse des animaux à sang chaud est solide, mais sa dureté varie suivant la position qu'elle occupe dans le corps de l'animal; celle des poissons et, en général, des animaux à sang froid est fluide.

Chez les plantes, la graisse existe principalement dans les graines et dans les péricarpes du fruit; elle y forme des petites gouttelettes qui remplissent des cellules particulières; elle existe également, sous forme de matière cireuse, à la surface des feuilles et des écorces. La proportion qui en existe dans les graines est souvent très-considérable; ainsi, la graine de lin renferme environ 20 pour 100 d'huile, la graine de navette de 35 à 40, la graine de ricin jusqu'à 60. En général, on extrait l'huile par une simple pression des graines; mais, pour lui donner plus de fluidité, on chauffe celles-ci, et on les comprime entre des plaques chaudes. Lorsque la proportion d'huile est moins considérable, on a souvent recours à la fermentation, pour détruire une partie des autres matières organiques, et désagréger le fruit. Enfin, dans les laboratoires, on emploie quelquefois les dissolvants, principalement l'éther, que l'on chasse ensuite par l'évaporation.

Quant à la graisse des animaux, elle peut en être séparée, soit mécaniquement, soit par l'action de la chaleur, qui la fait couler après l'avoir fondue. Pour la purifier dans les laboratoires, on la dissout ordinairement dans l'éther, mais il ne faut pas perdre de vue que ce liquide peut aussi dissoudre quelques-unes des matières étrangères mêlées à la graisse. Le point de fusion des substances grasses varie depuis — 5° jusqu'à +60°; à des températures supérieures à 250°, elles donnent des vapeurs abondantes et très-âcres. mais elles ne distillent pas sans altération sous la pression atmosphérique; c'est ce qui leur a fait donner le nom d'*huiles fixes*. Par une chaleur intense, elles se décomposent complétement et donnent des gaz d'un grand pouvoir éclairant.

§ 1650. Les huiles absorbent, en général, l'oxygène de l'air, mais avec une activité très-variable. Les unes, n'en absorbent que de petites quantités sans changer sensiblement d'aspect; elles prennent seulement une odeur désagréable, et l'on dit qu'elles *rancissent*: d'autres, absorbent des proportions plus grandes d'oxygène, elles s'épaississent, se couvrent d'une couche d'apparence résineuse et finissent par se solidifier complétement; on donne à ces dernières le nom d'*huiles siccatives;* ce sont les seules qu'on puisse employer dans la peinture. Les huiles de lin, de noix, de chènevis, d'œillette, de ricin, sont des huiles siccatives; il paraît que quelques huiles de poisson jouissent de la même propriété. Les graisses des animaux à sang chaud, les huiles d'amandes douces, d'olive, de navette, de colza.... ne sont pas siccatives.

L'action chimique qui produit la solidification des huiles siccatives se borne quelquefois à une simple combinaison avec l'oxygène; c'est ce qui arrive pour l'huile de lin qui absorbe de grandes quantités d'oxygène sans dégager aucun gaz. Mais, le plus souvent, il se dégage de l'acide carbonique, et quelquefois de l'hydrogène. L'absorption marche lentement dans les premiers moments, mais elle s'accélère ensuite; elle est beaucoup plus rapide lorsque l'huile est étendue sur une grande surface, ou qu'elle imprègne des corps poreux. Les huiles siccatives sèchent plus promptement lorsqu'on les a fait chauffer préalablement avec de la litharge ou du peroxyde de manganèse; elles renferment alors une très-petite quantité de ces oxydes métalliques en dissolution. Les huiles faiblement siccatives sèchent beaucoup plus rapidement quand on les mêle avec une certaine proportion d'huile très-siccative.

§ 1651. La plupart des graisses des animaux sont formées de plusieurs principes immédiats, réunis en proportions indéfinies. Les chimistes en ont distingué trois, auxquels ils ont donné les noms de

stéarine, de *margarine* et d'*oléine*. Ces principes immédiats se comportent, dans les réactions chimiques, comme des combinaisons d'une même substance, la *glycérine*, avec un acide gras, spécial pour chacun de ces principes. La stéarine et la margarine, auxquelles les graisses du mouton et du bœuf doivent leur solidité, se convertissent en glycérine et en deux acides gras qui sont, l'*acide stéarique* pour la stéarine, et l'*acide margarique* pour la margarine. L'oléine, à laquelle les matières grasses doivent leur caractère huileux, se transforme en glycérine et en *acide oléique*. Dans plusieurs matières grasses, telles que le beurre, on rencontre, en outre, de petites quantités de substances grasses spéciales, appelées *butyrine*, *caprine* et *caproïne*, lesquelles peuvent être considérées comme des combinaisons de la glycérine avec des acides volatils, différents pour chacun de ces substances, et que l'on a nommés *acides butyrique*, *caprique*, et *caproïque*. Nous avons vu que l'acide butyrique se forme dans une fermentation spéciale du sucre; nous verrons bientôt que le même acide prend naissance, ainsi que les acides caprique et caproïque, dans l'action de l'acide azotique sur la stéarine, la margarine et l'oléine. La graisse de bouc contient, outre les principes immédiats ordinaires, une petite quantité d'une substance grasse particulière, la *hircine*, qui se comporte comme une combinaison de glycérine et d'un acide spécial volatil, l'*acide hircique*. Enfin, dans les huiles de poisson, on rencontre une autre matière grasse qui peut être considérée comme une combinaison de glycérine et d'un acide particulier, l'*acide phocénique*, qui paraît identique avec l'acide valérianique.

On extrait du cerveau des cachalots une matière grasse particulière, le *blanc de baleine* ou *spermaceti*, dont la constitution est très-différente de celle des autres graisses animales. Cette matière ne renferme pas, en effet, de glycérine, mais, à sa place, un autre corps neutre, l'*éthal*. L'acide gras qui s'y trouve combiné à l'éthal, a reçu le nom d'*acide éthalique*.

Enfin les cires, qui doivent être classées parmi les graisses, d'après la définition que nous avons donnée de celles-ci (§ 1649), en diffèrent complétement par leur composition chimique, ainsi que nous le verrons plus loin.

§ 1652. Les acides stéarique, margarique et oléique sont des acides faibles, qui sont déplacés de leurs combinaisons par la plupart des autres acides; ils sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans l'alcool et surtout dans l'éther. Ils sont moins fusibles que les principes gras immédiats qui les ont fournis. Ils ne distillent pas, sans altération, sous la pression de l'atmosphère; ils se décom-

posent alors à une température supérieure à 300°, en donnant des produits très-complexes; mais on peut les distiller dans le vide, parce qu'alors la distillation s'effectue à une température beaucoup plus basse.

§ 1653. Les opérations chimiques par lesquelles on transforme les matières grasses naturelles en glycérine et en acides gras, portent le nom général de *saponification*. Elles sont de diverse nature; la saponification des graisses peut s'effectuer, en effet, soit par les alcalis, soit par les acides énergiques, soit même par l'action seule de la chaleur.

Si l'on chauffe les graisses jusqu'à une température de 300° dans un appareil que l'on fait traverser par un courant de vapeur d'eau sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, la glycérine se détruit en plusieurs produits solubles dans l'eau, et les acides gras, devenus libres, distillent sans altération; on a donc obtenu ainsi une saponification par la chaleur seule.

Lorsqu'on fait agir, à chaud, des lessives alcalines sur les graisses et sur les huiles, on les décompose en glycérine qui se dissout dans la liqueur aqueuse, et en acides gras qui se combinent avec l'alcali et forment des sels, appelés vulgairement *savons*, lesquels sont insolubles dans la liqueur alcaline, mais peuvent se dissoudre complétement dans une quantité suffisante d'eau. Cette opération porte le nom de *saponification par les bases;* elle peut être produite, non-seulement par les bases alcalines, telles que la potasse, la soude et l'ammoniaque, mais encore par d'autres oxydes métalliques dont les propriétés basiques sont énergiques, tels que la baryte, la strontiane, la chaux, les protoxydes de plomb et de zinc. Les autres oxydes métalliques ne produisent plus la saponification des graisses, c'est-à-dire leur décomposition en glycérine et en acides gras; mais ils peuvent se combiner avec les acides gras isolés, et former des savons insolubles. Il y a fixation d'eau pendant la saponification, car les poids réunis de la glycérine et des acides gras sont plus considérables que le poids de la graisse primitive. Les carbonates alcalins neutres peuvent aussi effectuer la saponification des graisses, mais, dans ce cas, ils abandonnent la moitié de leur alcali, qui produit la saponification, et l'autre moitié retient tout l'acide carbonique à l'état de bicarbonate; il ne se dégage d'acide carbonique que si l'on chauffe, parce que le bicarbonate se décompose alors par la chaleur.

Les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique, produisent également la saponification des graisses. Si la proportion de l'acide n'est pas très-considérable, les acides gras sont isolés, et la glycé-

rine se combine avec l'acide minéral pour former un acide composé, l'*acide sulfoglycérique*. Si le poids de l'acide minéral dépasse la moitié de celui de la graisse, il y a souvent combinaison de cet acide avec les acides gras. C'est ainsi que, dans ce cas, l'acide sulfurique produit des acides *sulfostéarique*, *sulfomargarique* et *sulfoléique*. On emploie cependant quelquefois de petites quantités d'acide sulfurique pour purifier les huiles destinées à l'éclairage; l'acide agit alors de préférence sur des matières étrangères, plus altérables, contenues dans ces huiles; il les dissout, et ne produit qu'une saponification insensible.

§ 1654. L'eau ne dissout aucun corps gras; elle ne les mouille même pas; l'alcool absolu, et l'esprit de bois, en dissolvent des proportions notables; l'éther et les essences en dissolvent des quantités plus considérables encore. Mais les meilleurs dissolvants des corps gras solides, sont les graisses liquides. Nous avons vu que les graisses naturelles sont rarement simples; presque toujours, elles sont des mélanges ou des combinaisons indéfinies de plusieurs matières grasses différentes, que l'on ne sépare qu'avec la plus grande difficulté. Lorsque la graisse est solide, il suffit de la fondre et de la laisser refroidir lentement, pour reconnaître qu'il s'y forme des grumeaux solides, ne présentant pas la même nature que la partie liquide. De même, certaines huiles grasses, par exemple, l'huile d'olive, abandonnent, en se refroidissant lentement, des flocons plus ou moins abondants, qui diffèrent de la partie restée liquide. En exprimant, dans du papier joseph, ces matières solidifiées, on sépare encore une grande quantité d'huile liquide interposée, et l'on obtient un mélange de stéarine et de margarine, sali seulement par une petite quantité d'oléine. Les proportions de stéarine et de margarine qui se trouvent dans les matières exprimées, sont variables selon la nature des graisses primitives. Quand elles proviennent des graisses de mouton, de bœuf, ou de porc, elles se composent presque entièrement de stéarine; si elles sont fournies par la graisse d'homme ou par l'huile d'olive, elles consistent principalement en margarine. On peut parvenir à isoler plus parfaitement ces substances par un emploi intelligent des dissolvants.

Le principe immédiat fluide des graisses animales, l'oléine, est encore plus difficile à isoler; l'huile qui s'écoule par la compression de ces graisses est de l'oléine saturée de stéarine ou de margarine. Les huiles végétales les plus fluides sont, elles-mêmes, de l'oléine renfermant en dissolution des proportions, plus ou moins considérables, de stéarine et de margarine. En les refroidissant graduellement, et décantant la partie restée liquide, on peut séparer une

grande partie des principes solides. On peut aussi agiter l'huile avec l'alcool qui dissout l'oléine en proportion beaucoup plus grande que la stéarine et la margarine, puis évaporer la dissolution alcoolique. Mais tous ces procédés ne donnent jamais une séparation parfaite. Il est très-probable d'ailleurs que la stéarine, la margarine et l'oléine ne sont pas simplement mélangées dans la plupart des graisses, et qu'elles y sont à l'état de combinaisons indéfinies.

L'oléine ne paraît pas être identique dans les diverses huiles végétales ; plusieurs réactions chimiques semblent démontrer qu'elle est différente dans les huiles siccatives et dans les huiles non siccatives. Si l'on agite, en effet, une huile non siccative, par exemple, l'huile d'olive avec un peu d'acide hypoazotique, ou avec une dissolution d'azotate d'oxydule de mercure préparée à froid qui contient de l'acide hypoazotique, l'huile se solidifie complétement après quelque temps, et se transforme en une matière cristalline, l'*élaïdine*. Les huiles siccatives de graines ne présentent pas cette propriété. On se sert dans le commerce de cette réaction pour apprécier le degré de pureté des huiles d'olives, qui sont souvent mélangées, par fraude, avec des huiles de graines et notamment avec de l'huile d'œillette.

Les acides gras qui sont susceptibles de cristalliser, peuvent être obtenus à l'état de pureté ; et, comme, en même temps, ils forment, avec les bases, un grand nombre de composés définis, leurs propriétés et leur composition chimique ont pu être fixées avec plus de certitude que celles des graisses dont ils proviennent. Cependant, il reste encore des incertitudes à cet égard, à cause de la valeur très-élevée de leurs équivalents chimiques ; les plus petites erreurs d'analyse se traduisant par un ou plusieurs équivalents des éléments simples, et suffisant pour changer les formules.

Nous ne nous occuperons ici que des matières grasses les plus importantes, et les plus communes. Nous commencerons par l'étude de la glycérine, qui est un principe essentiel et constant de la plupart de ces substances.

Glycérine, $C^6H^8O^6 = C^6H^7O^5.HO$.

§ 1655. La manière la plus simple de préparer la glycérine consiste à chauffer les graisses avec du protoxyde de plomb, en présence de l'eau. La saponification se fait promptement, il se forme un savon de plomb insoluble, et la glycérine, isolée, se dissout dans l'eau. La dissolution aqueuse est soumise à un courant de gaz sulfhydrique, qui en précipite, à l'état de sulfure, une petite quan-

tité d'oxyde de plomb qui s'y trouvait dissous; on la concentre ensuite à une douce chaleur, et on achève l'évaporation dans le vide.

La glycérine, séchée à 100° dans le vide sec, est un liquide sirupeux, incolore, sans odeur, d'une saveur sucrée, qui lui a fait donner son nom (de γλυκὺς, doux, sucré), soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Soumise à l'action de la chaleur, elle distille en grande partie; une portion se décompose en donnant des produits très-complexes, parmi lesquels on distingue un liquide huileux, incolore, d'une odeur extrêmement désagréable, nommé *acroléine*, et dont la composition correspond à la formule $C^6H^4O^2$. Les corps oxydants, tels que l'acide azotique ordinaire, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, donnent, avec la glycérine, des acides oxalique, formique et carbonique. Le chlore et le brôme attaquent la glycérine, et produisent des composés chlorés et brômés, que l'on ne peut formuler en équivalents qu'en doublant la formule ordinairement admise pour la glycérine, et en l'écrivant $C^{12}H^{14}O^{10}.2HO$; on a alors

Glycérine primitive...	$C^{12}H^{14}O^{10}.2HO$,
Glycérine trichlorée...	$C^{12}H^{11}Cl^3O^{10}$,
Glycérine tribrômée...	$C^{12}H^{11}Br^3O^{10}$;

mais il est difficile de décider cette question, parce qu'on n'a aucun moyen de constater la pureté de ces substances chlorées et brômées, car elles ne cristallisent pas.

Lorsqu'on mêle 2 parties d'acide sulfurique concentré, et 1 partie de glycérine, il y a combinaison, avec élévation de température. On abandonne ce mélange quelque temps à lui-même, en l'agitant fréquemment, et il se forme un acide composé, l'*acide sulfoglycérique*, qui forme, avec la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles. On ajoute de l'eau, on sature par de la craie, et l'on filtre pour séparer le sulfate de chaux. La liqueur, évaporée, donne du sulfoglycérate de chaux ayant pour formule, lorsqu'il a été séché à 120° dans le vide, $CaO.(C^6H^7O^5.2SO^3)$. Ce sel se dissout dans la moitié de son poids d'eau, mais il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La glycérine s'échauffe également lorsqu'on la mêle avec de l'acide phosphorique, anhydre ou hydraté; il se produit un *acide phosphoglycérique* qui se dissout dans l'eau; on sature la liqueur par du carbonate de baryte, et, en dernier lieu, par de la baryte caustique. L'acide phosphorique resté libre se précipite à l'état de phosphate de baryte, et la liqueur renferme du *phosphoglycérate de*

baryte, que l'on sépare par l'évaporation. Ce sel, desséché à 140°, a pour formule $2BaO.(C^6H^7O^8.PhO^5)$.

On a rencontré l'acide phosphoglycérique tout formé dans le jaune de l'œuf.

§ 1655 *bis*. On a réussi à combiner directement la glycérine, soit avec les acides gras proprement dits, soit avec d'autres acides organiques ou minéraux. Les composés que l'on obtient ainsi sont neutres, et appartiennent à plusieurs séries de combinaisons différentes. L'une de ces séries est identique avec les corps gras neutres naturels, la stéarine, la margarine et l'oléine; une autre série correspond aux éthers. Tous ces corps, d'ailleurs, peuvent se représenter par de l'acide, plus de la glycérine, moins de l'eau. Traités par les alcalis, ils reproduisent lentement l'acide primitif et la glycérine. L'acide chlorhydrique concentré les dédouble de même. Traités par l'alcool et l'acide chlorhydrique, ils donnent lieu à un double échange, et produisent de la glycérine et un éther de l'acide précédemment uni à la glycérine.

La combinaison directe de la glycérine avec les acides s'obtient par un contact prolongé des deux corps, dans un vase clos, à une température plus ou moins élevée, ou en faisant agir le gaz acide chlorhydrique sur un mélange de glycérine et de l'acide ; mais dans ce dernier cas, le composé est toujours mélangé d'une certaine quantité de la combinaison de la glycérine avec l'acide chlorhydrique, la *chlorhydrine*, $C^6H^7ClO^4 = C^6H^8O^6 + HCl - 2HO$.

Comme exemple des produits auxquels la glycérine donne ainsi naissance, nous citerons ceux qu'elle forme avec l'acide stéarique. On connaît trois de ces combinaisons :

1° La *monostéarine*, $C^{42}H^{42}O^8 = C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$;
2° La *distéarine*, $C^{78}H^{78}O^{12} = 2C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$;
3° La *tétrastéarine*, $C^{150}H^{146}O^{16} = 4C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$.

La monostéarine s'obtient en chauffant à 200°, pendant 26 heures, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Après refroidissement, on évapore la couche solide qui surnage l'excès de glycérine; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, afin de séparer l'acide non combiné, et l'on maintient à 100° pendant un quart d'heure. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant que l'on fait ensuite évaporer. On obtient ainsi une matière neutre, blanche, très-peu soluble dans l'éther froid, cristallisant en aiguilles très-fines et fondant à 60°.

La distéarine s'obtient en maintenant à 100° pendant 114 heures

un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique. On la purifie par la chaux et par l'éther, comme nous l'avons indiqué pour la monostéarine. C'est une matière neutre, blanche, grenue, dans laquelle on reconnaît au microscope des petites lamelles aplaties; elle fond entre 55 et 58°.

La tétrastéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270° pendant quelques heures, avec 15 à 20 fois son poids d'acide stéarique. De l'eau s'élimine et se condense à la partie supérieure du tube. On purifie ce corps par la chaux et une dissolution dans l'éther. La tétrastéarine est identique avec la stéarine naturelle.

Stéarine naturelle et acide stéarique.

§ 1656. Le procédé le plus efficace pour isoler la stéarine consiste à chauffer, jusqu'à fusion, du suif avec de l'essence de térébenthine; l'essence, décantée, abandonne, par le refroidissement, une matière solide, que l'on exprime, à l'aide d'une presse, dans du papier joseph. La matière est soumise à plusieurs traitements semblables, puis dissoute, à chaud, dans de l'éther qui en abandonne la plus grande partie en refroidissant. Cette stéarine, convenablement purifiée, doit être considérée comme identique avec la tétrastéarine.

La stéarine, cristallisée dans l'éther, forme des petites lamelles blanches, d'un éclat nacré; elle fond de 60 à 62°, et se prend, par le refroidissement, en une masse blanche, opaque, ne présentant pas d'indices de cristallisation. Elle est complétement insoluble dans l'eau, se dissout dans 8 parties d'alcool bouillant, mais s'en sépare presque totalement en refroidissant; l'éther en dissout une grande quantité à la température de son ébullition, mais, refroidi, il n'en retient que $\frac{1}{200}$ environ.

§ 1657. On rencontre aujourd'hui l'*acide stéarique*, en grande quantité, dans le commerce; on en fabrique des bougies qui portent le nom de *bougies stéariques*. Pour le préparer, on saponifie du suif de bœuf ou de mouton par la chaux; on place, dans une cuve de bois, de 2000 litres de capacité, doublée en plomb, 500 kil. de suif, et 800 litres d'eau; on chauffe par de la vapeur amenée directement dans la cuve par un tuyau circulaire, percé d'un grand nombre de trous. Lorsque le suif est fondu, on y ajoute, par petites portions, 600 litres environ d'une bouillie de chaux contenant 60 kil. de chaux vive, et l'on agite continuellement le mélange. Au bout de 6 à 7 heures, la saponification est terminée, et le savon de chaux a formé une masse consistante, qui devient très-dure après

le refroidissement. Ce savon est réduit en poudre fine, et décomposé par l'acide sulfurique étendu d'eau, dans des cuves semblables aux premières et chauffées par la vapeur. Les acides gras, devenus libres, forment une couche huileuse, à la surface du liquide acide.

On décante cette graisse fondue, et on la lave, plusieurs fois, à chaud, d'abord avec de l'eau chargée d'acide sulfurique, puis avec de l'eau pure; enfin, on la soutire dans des moules de fer-blanc où elle se solidifie en pains de 3 à 4 kilogr. La masse n'est encore qu'un mélange d'acides stéarique, margarique et oléique; on la comprime d'abord fortement à froid, afin d'en faire sortir la plus grande partie de l'acide oléique, puis à une température de 30 à 40° pour en faire écouler le reste. L'acide oléique que l'on exprime ainsi est fortement coloré en brun, il renferme presque tout l'acide margarique, et une certaine quantité d'acide stéarique. Les tourteaux qui restent après cette compression sont fondus, de nouveau, au contact d'une dissolution étendue d'acide sulfurique, qui enlève à la matière grasse les dernières traces de chaux; on la débarrasse ensuite de l'acide adhérent, par des lavages à l'eau bouillante, et on la verse dans des moules où elle se solidifie. C'est l'acide stéarique raffiné, avec lequel on fabrique les bougies.

§ 1658. On prépare aujourd'hui des quantités considérables d'acides gras, solides, pour la fabrication des bougies stéariques, par un procédé très-ingénieux, où l'on combine la saponification par l'acide sulfurique, avec la distillation des acides gras au milieu de la vapeur d'eau surchauffée et à faible tension. Ce procédé permet d'utiliser les graisses de toutes espèces, et des qualités les plus inférieures.

On commence par traiter les graisses, dans des chaudières chauffées à la vapeur, par une quantité d'acide sulfurique concentré qui varie de 6 à 15 pour 100 selon la nature des corps gras. On porte la température jusqu'à 100°, et on la maintient pendant 15 ou 20 heures, en brassant continuellement le mélange. Les acides gras deviennent libres, la glycérine se transforme presque entièrement en acide sulfoglycérique, et les matières étrangères se détruisent en grande partie, par l'action de l'acide sulfurique, en donnant des résidus charbonneux et des produits solubles dans l'eau Les acides gras sont lavés à l'eau, puis placés dans un appareil distillatoire dans lequel on fait passer de la vapeur d'eau chauffée à 300° ou 400°, et avec une force élastique moindre que celle de l'atmosphère. Les acides gras distillent ainsi avec de l'eau, et il suffit de les soumettre à la presse pour les obtenir dans les conditions convenables à la fabrication des bougies.

§ 1659. On purifie l'acide stéarique du commerce en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant. Mais pour obtenir cet acide complétement pur, pour les recherches de laboratoire, il faut le retirer du bistéarate de potasse que l'on a purifié, lui-même, par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

L'acide stéarique donne, par un refroidissement lent, de beaux cristaux brillants et nacrés, il fond à 70° ; à une température de 300° il donne des vapeurs ; mais il y a altération ; on peut le distiller dans le vide. Il est complétement insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. L'acide stéarique, cristallisé, a pour formule $C^{36}H^{36}O^{4}$, qu'il convient d'écrire $C^{36}H^{35}O^{3}.HO$.

Cet acide forme, avec la potasse, deux sels : le *stéarate neutre de potasse* $KO.C^{36}H^{35}O^{3}$, et le bistéarate $(KO+HO).2C^{36}H^{35}O^{3}$. On obtient le premier en traitant l'acide stéarique par un poids égal d'hydrate de potasse, dissous dans 20 parties d'eau, le sel reste sous forme de grumeaux, que l'on exprime dans du papier joseph. On le redissout ensuite, dans 15 à 20 parties d'alcool bouillant, et l'on abandonne la liqueur au refroidissement ; le stéarate neutre se dépose alors en lamelles cristallines blanches. Ce sel se dissout, sans altération, dans 10 fois son poids d'eau ; à froid, il ne produit qu'une liqueur mucilagineuse, qui ne devient parfaitement fluide et limpide que si l'on chauffe à l'ébullition. Lorsqu'on verse cette dissolution dans une quantité d'eau plus considérable, on obtient une liqueur trouble, opaline, dans laquelle nagent une foule de petites paillettes cristallines, d'une ténuité extrême, et qui finissent par se déposer au fond du vase si celui-ci est abandonné au repos. Ces petits cristaux constituent le bistéarate de potasse dont la formule est $(KO+HO).2C^{36}H^{35}O^{3}$. L'alcool ne fait pas subir cette décomposition au stéarate bipotassique.

La soude donne deux stéarates analogues à ceux de potasse. Les stéarates de baryte, de strontiane, de chaux, se préparent, par double décomposition, au moyen du stéarate neutre de potasse. Leur formule est $RO.C^{36}H^{34}O^{3}$; ils sont complétement insolubles dans l'eau. On obtient de la même manière le stéarate de plomb, mais on prépare, dans les pharmacies, des stéarates de plomb, les *emplâtres*, en saponifiant directement les graisses par la litharge en présence de l'eau. Les eaux de puits ne conviennent pas, en général, au savonnage, on dit qu'*elles ne prennent pas le savon*. Cela tient à ce que ces eaux contiennent des sels calcaires, qui décomposent les savons alcalins à mesure qu'ils se dissolvent, et forment des savons insolubles ; le savon alcalin ne peut donc rester en dis-

solution que lorsque les sels calcaires sont complétement décomposés. On rend ces eaux propres au savonnage, en y ajoutant une petite quantité de carbonate de soude, qui décompose les sels de chaux.

L'acide stéarique forme des éthers *vinostéarique* et *méthylstéarique;* il suffit de dissoudre l'acide stéarique dans l'alcool, ou dans l'esprit de bois, absolus, et d'y faire passer un courant de gaz acide chlorhydrique. On précipite les éthers par l'eau, et on les fait cristalliser dans l'alcool; ce sont des substances blanches, d'un éclat gras, et fondant vers 30 ou 35°.

Acide margarique, $C^{34}H^{33}O^{3}.HO$.

§ 1660. En décomposant, par les acides, un savon préparé avec la graisse humaine, on obtient un mélange d'acides gras, fusible vers 57°; on le regarde comme composé seulement d'acide margarique et d'acide oléique. On suppose que l'acide margarique a été produit par la saponification d'une graisse simple, la margarine, mais qui existe probablement en combinaison avec l'oléine. L'acide margarique se forme également dans la distillation de l'acide stéarique et des graisses en général; il se produit aussi quand on soumet celles-ci à l'action des réactifs oxydants.

La meilleure manière de préparer l'acide margarique consiste à saponifier, par la potasse, de la graisse humaine, ou de l'huile d'olive; à verser, dans la dissolution, de l'acétate de plomb, lequel donne un précipité de margarate et d'oléate de plomb. On traite ce précipité, à plusieurs reprises, par de l'éther, qui dissout complétement l'oléate de plomb, et une proportion beaucoup moindre de margarate. Le margarate de plomb qui reste est décomposé par l'acide azotique étendu, et l'acide margarique qui en provient est purifié par des cristallisations dans l'alcool. L'acide margarique ressemble complétement à l'acide stéarique, par ses propriétés physiques, mais il fond à une plus basse température, savoir à 60°. Il forme, avec la potasse, deux sels: le *margarate neutre* $KO.C^{34}H^{33}O^{3}$ et le *bimargarate* $(KO+HO).2C^{34}H^{33}O^{3}$; ces sels se forment dans les mêmes circonstances que les stéarates correspondants, et présentent des aspects semblables.

Acide oléique, $C^{36}H^{33}O^{3}.HO$.

§ 1661. Pour séparer cet acide, on saponifie, par la potasse, des huiles très-riches en oléine, telles que l'huile d'amandes douces,

l'huile d'olive. On décompose le savon par l'acide tartrique, et l'on décante les acides gras qui se séparent. On fait digérer ceux-ci, au bain-marie, avec moitié de leur poids d'oxyde de plomb réduit en poudre fine, et il se forme un savon de plomb, composé de margarate et d'oléate de plomb. On fait digérer ce savon, pendant 24 heures, avec deux fois son volume d'éther qui dissout l'oléate; on évapore la liqueur éthérée, et on décompose l'oléate de plomb par l'acide chlorhydrique. L'acide oléique que l'on obtient ainsi n'est cependant pas encore pur, il faut le redissoudre dans l'ammoniaque, précipiter par le chlorure de baryum, et purifier l'oléate de baryte, par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Enfin, on décompose l'oléate de baryte par l'acide tartrique, en opérant dans un flacon entièrement rempli, et bien bouché pour éviter que l'acide oléique n'absorbe l'oxygène de l'air.

L'acide oléique est un liquide incolore, qui se solidifie au-dessous de 12°. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les essences; il ne rougit pas le tournesol, même quand il est dissous dans l'alcool. Il absorbe facilement l'oxygène de l'air. On donne généralement à cet acide la formule $C^{36}H^{33}O^{3}.HO$. L'acide oléique se décompose par la chaleur; cependant, on peut le distiller dans le vide. Les produits de sa décomposition sont très-complexes; on y remarque un acide gras, l'*acide sébacique*, qui caractérise l'acide oléique dans cette circonstance. Traité par l'acide azoteux, l'acide oléique se transforme, très-promptement, en une modification isomérique, l'*acide élaïdique*, qui se prend en une masse cristalline. L'acide élaïdique a une réaction acide très-prononcée; il se dissout dans l'alcool bouillant, et s'en sépare en partie, pendant le refroidissement, en larges lames cristallines qui ne fondent qu'à 44°. Il suffit de $\frac{1}{200}$ d'acide azoteux pour déterminer cette transformation de l'acide oléique, mais elle se fait d'autant plus rapidement que la proportion d'acide azoteux est plus considérable. L'acide élaïdique s'oxyde rapidement à l'air, surtout si on le chauffe jusqu'à 60 ou 70°.

On forme facilement les oléates alcalins en dissolvant l'acide oléique dans des lessives alcalines, ou en traitant les carbonates alcalins par une dissolution alcoolique d'acide oléique; les autres oléates métalliques se préparent par double décomposition. L'oléate de baryte a pour formule $BaO.C^{36}H^{33}O^{3}$. Une grande quantité d'eau décompose les oléates alcalins, et il se dépose des oléates renfermant une proportion moindre de base; cette décomposition se fait cependant moins facilement que pour les stéarates et les margarates.

Action de l'acide sulfurique sur les graisses naturelles.

§ 1662. Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur la stéarine, celle-ci se décompose de la même manière qu'au contact des alcalis hydratés; l'acide stéarique devient libre, et la glycérine se combine avec l'acide sulfurique pour former de l'acide sulfoglycérique. On ignore encore quelle est la réaction que l'acide sulfurique exerce sur la margarine et sur l'oléine isolées; on n'a étudié, jusqu'ici, que celle qu'il produit sur les graisses naturelles, qui sont des mélanges ou des combinaisons de ces deux substances, et, particulièrement, sur l'huile d'olive.

Lorsqu'on traite l'huile d'olive par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, en plaçant, dans un mélange réfrigérant, le flacon qui contient le mélange, pour que la température ne s'élève pas, il se forme un liquide homogène, de consistance visqueuse, composé d'acide sulfoglycérique et de deux nouveaux acides composés: les acides *sulfomargarique* et *sulfoléique*. En ajoutant un grand excès d'acide sulfurique froid, les acides sulfomargarique et sulfoléique se séparent de l'acide sulfoglycérique, qui reste dissous, et forment à la surface une couche huileuse. On les enlève, et on les lave avec un peu d'eau, pour les débarrasser de l'acide sulfurique mélangé. Ces acides se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool, et forment des sels bien définis. Leur dissolution aqueuse se décompose spontanément à froid, et plus rapidement à la température de l'ébullition, en acide sulfurique, et en nouveaux acides gras, qui ne paraissent différer des acides margarique et oléique dont ils dérivent, que par la fixation de 1 ou de plusieurs équivalents d'eau. L'acide margarique donne les trois acides: *métamargarique*, *hydromargarique* et *hydromargaritique*; l'acide oléique n'en fournit que deux : les acides *métaoléique* et *hydroléique*. Les trois acides dérivés de l'acide margarique sont solides à la température ordinaire; l'acide métamargarique fond à 50°; l'acide hydromargarique à 60°, et l'acide hydromargaritique à 68°. Les acides métaoléique et hydroléique sont des liquides huileux. Tous ces nouveaux acides gras, insolubles dans l'eau, sont facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides métaoléique et hydroléique, chauffés avec précaution dans une cornue, se décomposent en dégageant de l'acide carbonique pur, et il se condense dans le récipient, avec quelques matières empyreumatiques, un liquide huileux, composé de

deux hydrogènes carbonés isomères, qui présentent la composition du gaz oléfiant. On les sépare par des distillations fractionnées. Le premier, l'*oléène*, bout à 55°; son odeur est désagréable et pénétrante; la densité de sa vapeur a été trouvée de 2,87; sa formule est $C^{12}H^{12}$ si l'on admet qu'elle doit représenter 4 vol. de vapeur. Le second composé, l'*élaène*, bout à 110°; sa formule paraît être $C^{18}H^{18}$.

Action de l'acide azotique sur les acides stéarique, margarique et oléique.

§ 1663. L'acide azotique réagit vivement sur les acides gras, et donne, avec eux, des produits très-complexes, parmi lesquels se trouvent de nouveaux acides qui présentent de l'intérêt. Dans les premiers moments de la réaction de l'acide azotique sur l'acide stéarique, celui-ci est changé en acide margarique, de sorte que nous n'avons à nous occuper que des produits donnés par les acides margarique et oléique. Les produits ultimes de la réaction sont tres-complexes, on peut les diviser en deux classes : les acides volatils qui restent dans la cornue; nous en donnerons ici l'énumération complète en y joignant les formules, afin que l'on puisse saisir facilement les relations curieuses qui existent entre elles :

Acides volatils.			Hydrogènes carbonés dont on peut les supposer dérivés par substitution.
Acide formique........	$C^2H^2O^4$	ou $C^2HO^3.HO$	C^2H^4
Acide acétique.........	$C^4H^4O^4$	$C^4H^3O^3.HO$	C^4H^6
Acide acétonique.......	$C^6H^6O^4$	$C^6H^5O^3.HO$	C^6H^8
Acide butyrique........	$C^8H^8O^4$	$C^8H^7O^3.HO$	C^8H^{10}
Acide valérianique	$C^{10}H^{10}O^4$	$C^{10}H^9O^3.HO$	$C^{10}H^{12}$
Acide caproïque........	$C^{12}H^{12}O^4$	$C^{12}H^{11}O^3.HO$	$C^{12}H^{14}$
Acide œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^4$	$C^{14}H^{13}O^3.HO$	$C^{14}H^{16}$
Acide caprylique.......	$C^{16}H^{16}O^4$	$C^{16}H^{15}O^3.HO$	$C^{16}H^{18}$
Acide pélargonique	$C^{18}H^{18}O^4$	$C^{18}H^{17}O^3.HO$	$C^{18}H^{20}$
Acide caprique.........	$C^{20}H^{20}O^4$	$C^{20}H^{19}O^3.HO$	$C^{20}H^{22}$.

On voit que, si l'on ne sépare pas, dans les formules, l'équivalent d'eau basique, on peut regarder tous ces acides comme des com-

binaisons de 4 équivalents d'oxygène avec des hydrogènes carbonés isomères du gaz oléfiant. Si l'on isole, au contraire, l'eau basique, on peut les regarder comme résultant de la substitution de 3 éq. d'oxygène à 3 équivalents d'hydrogène dans des hydrogènes carbonés dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n+2}$ (*n* étant un nombre entier); mais un seul de ces hydrogènes carbonés est connu jusqu'ici avec certitude, c'est l'hydrogène protocarboné C^2H^4.

Les acides, peu volatils, qui restent dans la cornue sont :

L'acide succinique........	$C^8H^6O^8$	ou	$C^8H^4O^6.2HO$
» adipique..........	$C^{12}H^{10}O^8$		$C^{12}H^8O^6.2HO$
» pimélique........	$C^{14}H^{12}O^8$		$C^{14}H^{10}O^6.2HO$
» subérique........	$C^{16}H^{14}O^8$		$C^{16}H^{12}O^6.2HO$
» sébacique........	$C^{20}H^{18}O^8$		$C^{20}H^{16}O^6.2HO$.

Si on laisse l'eau basique comprise dans la formule, on voit que tous ces acides résultent de la combinaison de 8 éq. d'oxygène avec des hydrogènes carbonés dont la formule générale est $C^{2n}H^{2(n-1)}$.

§ 1664. Pour obtenir ces divers produits, il est nécessaire d'opérer sur une quantité un peu considérable d'acide oléique. L'acide nitrique doit être placé, d'abord seul, dans une cornue tubulée; on le chauffe à 50 ou 60°, et l'on y fait tomber l'acide oléique par petites portions. A chaque addition, il se produit une réaction tumultueuse; lorsque tout l'acide oléique a été versé dans la cornue, on continue à chauffer jusqu'à ce que la réaction cesse. Le liquide recueilli dans le récipient consiste en eau renfermant les acides volatils les plus solubles, tels que les acides formique, acétique, acétonique et butyrique, recouverte d'une couche huileuse qui contient l'acide valérianique et les acides suivants. On décante la couche huileuse, on la sature par de l'eau de baryte, et l'on sépare les divers sels de baryte par des cristallisations successives. Le sel qui cristallise le premier est le caproate de baryte; viennent ensuite : l'œnanthylate, le caprylate, le pélargonate, le caprate, et, enfin, le valérianate de baryte.

Quant aux acides plus volatils, dissous dans l'eau, on les sature par du carbonate de soude, et l'on évapore la dissolution; les premiers cristaux qui se déposent, à froid, sont de l'acétate de soude; si l'on verse alors, dans les eaux mères, de l'acide sulfurique, on en sépare une couche huileuse, qui se compose des acides butyrique et métacétonique.

Lorsqu'on cherche à préparer, principalement, les acides peu volatils qui restent dans la cornue, il est important de ne pas trop

prolonger l'action de l'acide azotique, car cette action en détruirait une partie. On attaque alors l'acide oléique par le double de son poids d'acide azotique, et l'on prolonge l'action jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes; une portion de l'acide oléique a disparu alors, et s'est changée en produits qui se sont dissous dans la liqueur aqueuse; on décante l'huile qui surnage, on l'attaque, de nouveau, par l'acide azotique, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'elle ait complétement disparu. Les acides peu volatils se trouvent dans les liqueurs aqueuses qui proviennent de ces traitements. Nous allons décrire les plus importants; on peut, d'ailleurs, les préparer par d'autres moyens.

Acide succinique, $C^8H^4O^6.2HO$.

§ 1665. L'acide succinique ne se produit pas seulement dans la réaction de l'acide azotique sur les acides gras, il prend encore naissance dans plusieurs autres circonstances très-remarquables. On le prépare ordinairement en soumettant à la distillation le *succin*, matière d'origine organique, qui se rencontre quelquefois dans les couches de lignite, et qu'on trouve, en quantité notable, dans les sables d'alluvion de la mer Baltique. Le succin, distillé dans une cornue de verre, donne une eau acide, et des huiles empyreumatiques; on filtre la liqueur acide, et les matières huileuses se fixent sur le papier. On sature cette liqueur de chlore, pour détruire quelques substances étrangères, puis on l'évapore, et l'acide succinique se dépose en cristaux.

L'asparagine, impure, et en dissolution aqueuse, abandonnée pendant quelque temps à elle-même, se transforme, par une espèce de fermentation, en succinate d'ammoniaque. Le malate de chaux, neutre et impur, tel qu'on l'extrait directement des baies du sorbier, abandonné pendant plusieurs mois, sous une couche d'eau, dans un vase couvert d'un simple papier, subit une fermentation analogue, la liqueur se recouvre de mucilage, des cristaux de carbonate de chaux hydraté se déposent sur les parois du vase, et, à la surface du dépôt de malate de chaux, se développent des cristaux aciculaires d'acide succinique. On voit, par là, que cet acide se forme dans des circonstances très-variées.

L'acide succinique fond à 185°, et bout sans altération à 245°; il peut être sublimé à des températures beaucoup plus basses. L'eau froide en dissout $\frac{1}{5}$ de son poids, et l'eau bouillante environ $\frac{1}{2}$; il se dissout également, en quantité notable, dans l'alcool, mais très-peu dans l'éther. L'acide succinique, cristallisé dans l'eau, a pour

formule $C^8H^6O^8$, que l'on écrit ordinairement $C^8H^4O^6.2HO$, les 2 éq. d'eau pouvant être remplacés par 2 éq. de base. A la température de 140°, il perd 1 éq. d'eau, et, après plusieurs distillations, il est devenu complétement anhydre; sa composition correspond à la formule $C^8H^4O^6$.

L'acide azotique et le chlore n'attaquent pas sensiblement l'acide succinique. L'acide sulfurique anhydre forme avec lui un acide composé, l'*acide sulfosuccinique*.

Acide adipique, $C^{12}H^8O^6.2HO$.

§ 1666. Cet acide se forme dans la réaction de l'acide azotique sur l'acide oléique; il se dépose à la suite des acides subérique et pimélique qui sont moins solubles que lui. La meilleure manière de le préparer consiste à faire bouillir, dans une grande cornue munie de son récipient, du suif avec de l'acide azotique du commerce, renouvelé jusqu'à ce que la matière grasse ait complétement disparu. On reverse dans la cornue les parties distillées, et l'on y fait agir de nouveau l'acide azotique, jusqu'à ce que l'on voie apparaître des cristaux dans le récipient. On concentre alors la liqueur au bain-marie, et celle-ci se prend en une masse cristalline. On la lave, d'abord avec de l'acide azotique concentré, puis avec de l'acide plus étendu; enfin avec de l'eau pure. Reprise par l'eau bouillante, elle se dissout, et abandonne, par le refroidissement, des cristaux très-purs d'acide adipique.

Cet acide fond à 130°, et peut être distillé sans altération; il donne des sels bien définis, dont la formule générale est $2RO.C^{12}H^8O^6$. Lorsqu'on sature, de gaz acide chlorhydrique, une dissolution alcoolique d'acide adipique, on obtient une huile, d'une odeur de pomme de reinette; c'est l'*éther adipique*, $2C^4H^5O.C^{12}H^8O^6$.

Acide subérique, $C^{16}H^{12}O^6.2HO$.

§ 1667. L'acide subérique se forme par l'action de l'acide azotique sur les graisses; c'est celui qui se dépose le premier quand on fait cristalliser les liqueurs; mais on l'a obtenu, d'abord, en faisant agir le même acide sur le liége, et c'est encore le procédé le plus commode pour le préparer. On fait bouillir le liége rapé, avec de l'acide azotique du commerce; on concentre la liqueur acide, par distillation, et on la laisse refroidir; l'acide subérique se dépose;

on le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante, et le faisant cristalliser de nouveau.

L'acide subérique forme de petits cristaux, grenus, assez durs, l'eau bouillante en dissout, environ, la moitié de son poids, mais elle en conserve à peine $\frac{1}{100}$, après son refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à la température d'ébullition de ces liquides. Les subérates alcalins sont solubles dans l'eau ; si l'on verse de l'azotate d'argent dans leurs dissolutions, il se forme un précipité de subérate d'argent, qui a pour formule $2AgO.C^{16}H^{12}O^{6}$.

En saturant, de gaz acide chlorhydrique, une dissolution alcoolique d'acide subérique, on obtient l'*éther vinosubérique*, $2C^{4}H^{5}O.C^{16}H^{12}O^{6}$, liquide incolore, huileux, qui bout vers 260°.

Acide sébacique, $C^{20}H^{16}O^{6}.2HO$.

§ 1668. Nous avons dit (§ 1661) que l'acide sébacique se formait constamment dans la distillation des matières qui renferment de l'oléine ou de l'acide oléique, et qu'on le regardait comme caractéristique de ces dernières substances; on le sépare en traitant, à plusieurs reprises, par l'eau bouillante, les produits distillés. On verse, dans la dissolution, de l'acétate de plomb, et l'on décompose, par de l'acide sulfurique, le sel de plomb qui se précipite. L'acide sébacique se dépose, de la dissolution aqueuse bouillante, sous forme de lamelles cristallines, nacrées. Cet acide fond à 127°, et distille sans altération; il est peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup plus dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il forme avec les alcalis des sels cristallisables; la formule générale de ses sels est $2RO.C^{20}H^{16}O^{6}$. Il donne un éther composé, $2C^{4}H^{5}O.C^{20}H^{16}O^{6}$ dans les mêmes circonstances que les acides précédents.

De quelques acides volatils que l'on extrait des graisses naturelles.

Acide hircique.

§ 1669. L'acide hircique s'extrait de la graisse du bouc; on saponifie cette graisse par un alcali, et l'on décompose le savon qui en résulte, par l'acide tartrique; on sépare la liqueur aqueuse, et on la soumet à la distillation ; l'acide hircique, qui est volatil, passe

dans le récipient. On le sature par l'eau de baryte, et, en évaporant, on obtient de l'hircate de baryte, que l'on décompose en le distillant avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau; l'acide hircique forme une couche huileuse, à la surface de l'eau qui se condense dans le récipient. Cet acide a une odeur de bouc très-prononcée; il est peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool ou l'éther. On ne connaît pas sa composition.

Acide phocénique.

§ 1670. Les huiles des cachalots et des dauphins donnent, par la saponification, outre les acides gras ordinaires, un acide volatil particulier, qu'on a appelé *acide phocénique*, mais qui paraît identique avec l'acide valérianique.

Acides caproïque, *caprique* et *caprylique.*

§ 1671. Ces trois acides se trouvent parmi les produits de l'oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique; mais on les obtient également, et mélangés avec de l'acide butyrique, quand on saponifie le beurre par les alcalis. On admet que, dans le beurre, les acides butyrique, caprique, caproïque et caprylique, sont combinés avec la glycérine, et forment des substances particulières, la butyrine, la caprine, la caproïne et la capryline.

Pour préparer ces substances, on maintient, pendant longtemps, le beurre à une température voisine de son point de fusion; il se sépare une partie liquide que l'on décante, et dans laquelle la butyrine, la caprine, la caproïne et la capryline sont principalement concentrées. On traite cette partie huileuse par un poids égal d'alcool anhydre, et l'on agite fréquemment. La dissolution alcoolique, évaporée, laisse une huile qui est formée par un mélange de butyrine, de caprine, de caproïne et de capryline.

Si l'on veut isoler, au contraire, les acides butyrique, caprique et caproïque, on saponifie le beurre par un alcali, et l'on décompose le savon par une dissolution aqueuse d'acide tartrique. Les acides cherchés restent dans la liqueur aqueuse; on sépare celle-ci, et on la distille. Ces acides, étant volatils, passent à la distillation; on les sature par de la baryte caustique, et l'on évapore; on obtient ainsi un mélange de butyrate, de caprate, de caprylate et de caproate de baryte, que l'on sépare par des cristallisations. Le caprate de baryte se dépose le premier, viennent ensuite le capry-

late, puis le caproate et enfin le butyrate. Il est facile de séparer l'acide de chacun de ces sels, en les distillant avec un petit excès d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. L'acide se rend dans le récipient avec l'eau, à la surface de laquelle il forme une couche huileuse.

L'*acide caprique* est liquide au-dessus de 17°, mais il se solidifie en aiguilles cristallines quand la température devient plus basse; il est très-peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool. La formule de l'acide caprique libre est $C^{20}H^{19}O^{3}.HO$; celle des caprates est $RO.C^{20}H^{19}O^{3}$.

L'*acide caprylique* est solide au-dessous de 14°; il bout vers 240°. L'eau n'en dissout qu'une très-petite quantité, même à la température de l'ébullition; mais il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La formule générale des caprylates est $RO.C^{16}H^{15}O^{3}$.

L'*acide caproïque* est un liquide huileux à la température ordinaire, et qui ne se solidifie même pas à —10°. Il bout vers 210°; se dissout dans 75 parties d'eau, et, en toute proportion, dans l'alcool. La formule générale de ses sels est $RO.C^{12}H^{11}O^{3}$.

Ces divers acides forment des éthers composés viniques et méthyliques; il suffit, pour les obtenir, de faire passer du gaz acide chlorhydrique dans de l'alcool, ou de l'esprit de bois, renfermant ces acides en dissolution.

Huile de palme.

§ 1672. On fait un grand usage dans le commerce, depuis quelques années, d'une matière grasse, particulière, de la consistance de l'axonge, et nommée *huile de palme;* elle provient principalement de la Guinée. Elle est ordinairement d'un jaune rougeâtre, et fond à une température qui varie de 27 à 30°. On la regarde comme formée d'oléine, et d'une nouvelle matière grasse, la *palmitine*. On extrait cette dernière en exprimant fortement l'huile de palme, et en lavant le résidu, à plusieurs reprises, par de l'alcool; la palmitine reste alors seule, et on la purifie en la faisant cristalliser dans l'éther. La palmitine forme des aiguilles cristallines qui fondent à 60°; elle se décompose à une haute température. Elle est à peu près insoluble dans l'alcool, même à la température de l'ébullition; mais elle se dissout en grande quantité dans l'éther. Les alcalis la changent en glycérine, et en un nouvel acide, l'*acide palmitique*. Sa composition correspond à la formule $C^{134}H^{130}O^{16} = 4C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$. La formule de l'acide palmitique libre est $C^{32}H^{32}O^{4} = C^{32}H^{31}O^{3}.HO$.

Huile de ricin.

§ 1673. L'huile de ricin s'extrait du *ricinus communis;* c'est une huile blanche, ou légèrement jaunâtre, peu fluide, qui rancit promptement à l'air. Par la saponification, elle donne de la glycérine, et trois nouveaux acides gras : l'*acide stéaroricinique*, appelé aussi *acide margaritique*, l'*acide ricinique*, et l'*acide oléoricinique* ou *élaïodique*. Lorsqu'on décompose, par un acide, le savon donné par l'huile de ricin, il s'en sépare une huile qui se fige partiellement à la température ordinaire. On sépare cette partie solide, en l'exprimant entre des papiers buvards, et l'on fait dissoudre le résidu dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, il se sépare des lamelles cristallines nacrées d'acide stéaroricinique. Cet acide ne fond qu'à 130°. Si l'on soumet à —2° l'huile que l'on a séparée, par expression, de l'acide stéaroricinique, la plus grande partie se fige, on la sépare également, par expression dans du papier joseph, de la partie restée liquide. C'est l'acide ricinique, qui fond à 22° et peut être distillé sans altération. Enfin on a donné le nom d'*acide oléoricinique* à la partie de l'huile acide qui ne s'est pas solidifiée à —2°.

Blanc de baleine.

§ 1674. On extrait du cerveau du cachalot une huile grasse, particulière, qui abandonnée à l'air pendant quelques jours, laisse déposer une substance cristalline appelée *blanc de baleine*, ou *spermacéti*. On exprime cette masse cristalline pour la séparer de la partie restée liquide, et on la fait digérer, à chaud, avec une lessive de potasse. On lave le liquide huileux, à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, et on le verse dans des cristallisoirs où il se solidifie en masses cristallines; ce sont les pains de blanc de baleine que l'on trouve dans le commerce. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il est nécessaire de faire cristalliser plusieurs fois la substance dans l'alcool; on lui donne alors le nom de *cétine*.

La cétine est une substance blanche, à texture cristalline, presque sans odeur, fondant à 49°, et se solidifiant, par un refroidissement lent, en une masse à larges lames cristallines. Elle est insoluble dans l'eau; 100 parties d'alcool bouillant en dissolvent 16 parties; mais elles n'en retiennent que 3 parties après refroidissement; l'éther et les essences en dissolvent une grande quantité. Sa composition correspond à la formule $C^{32}H^{32}O^{2}$. Le blanc de baleine se

saponifie par la potasse, mais il se distingue de toutes les substances grasses que nous avons étudiées jusqu'ici, en ce qu'il ne donne pas de glycérine, mais en place, un autre corps neutre très-remarquable, l'*éthal* $C^{32}H^{34}O^{2} = C^{32}H^{33}O.HO$. L'acide gras qui se combine avec l'alcali a reçu le nom d'*acide éthalique*, $C^{32}H^{31}O^{3}.HO$. La saponification du blanc de baleine est beaucoup plus difficile que celle des autres graisses ; on ne parvient à l'opérer, avec une dissolution concentrée de potasse, qu'en faisant agir celle-ci pendant plusieurs jours à chaud. On réussit mieux en fondant 2 parties de blanc de baleine dans une capsule, et y projetant 1 partie de potasse caustique, réduite en petits fragments et agitant constamment. Au bout de quelque temps, la matière se solidifie complétement; on la traite par l'eau bouillante, et l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique; l'acide éthalique se sépare alors, et vient, avec l'éthal, former une couche huileuse à la surface du liquide. On décante cette huile, et on la traite, de la même manière, par la potasse; on sature encore par l'acide chlorhydrique, et l'on chauffe l'huile obtenue, avec de la chaux hydratée. L'acide éthalique se combine seul à la chaux, et l'éthal reste isolé. On l'enlève par l'alcool bouillant, que l'on chasse ensuite par la distillation; enfin, on fait cristalliser l'éthal en le dissolvant dans l'éther.

L'éthal fond à 48°, et cristallise facilement, par refroidissement, en lamelles brillantes ; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions, dans l'alcool et dans l'éther. Il peut être distillé sans altération. Sa composition correspond à la formule $C^{32}H^{34}O^{2}$; il présente plusieurs réactions qui l'ont fait assimiler à l'alcool et à l'esprit de bois ; on lui a même donné, à cause de cela, le nom d'*alcool éthalique*.

§ 1675. Si l'on chauffe un mélange d'éthal et d'acide sulfurique concentré, en agitant fréquemment, on obtient un produit acide, qui est un mélange d'acide sulfurique libre et d'un acide composé, l'*acide sulféthalique* $(C^{32}H^{33}O + HO).2SO^{3}$, qui est à l'éthal $C^{32}H^{34}O^{2}$ ce que l'acide sulfovinique $(C^{4}H^{5}O + HO).2SO^{3}$ est à l'alcool $C^{4}H^{6}O^{2}$. On dissout la masse acide dans l'alcool, et on la sature par la potasse; il se précipite du sulfate de potasse, et le sulféthalate de potasse $(C^{32}H^{33}O + HO).2SO^{3}$ reste en dissolution. Ce sel cristallise par évaporation de la liqueur.

Si l'on mêle, dans une cornue, des volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore, et que l'on chauffe, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il distille, d'abord, du protochlorure de phosphore, puis du perchlorure, et enfin, un produit huileux qui a pour composition $C^{32}H^{33}Cl$. On peut regarder ce produit comme

l'*éther chlorhydrique* de l'alcool éthalique $C^{32}H^{34}O^2$. Pour l'avoir pur, on doit le distiller une seconde fois avec du perchlorure de phosphore, le laver avec de l'eau, et le distiller sur une petite quantité de chaux vive.

On obtient des composés brômé et iodé correspondants $C^{32}H^{33}Br$, $C^{32}H^{33}Io$, en chauffant à 100° de l'éthal et du phosphore, puis ajoutant par petites portions du brôme ou de l'iode. Après la réaction on reprend par l'eau, qui dissout les brômure et iodure de phosphore en les décomposant; les éthers se séparent sous forme de matières solides; on les purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'éther *éthalsulfhydrique* $C^{32}H^{33}S$ se prépare en faisant réagir une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium sur l'éther éthalchlorhydrique. Si l'on remplace le monosulfure de potassium par le sulfhydrate de sulfure, on obtient le *mercaptan éthalique* $C^{32}H^{33}S.HS$.

Si l'on chauffe à 110° de l'éthal avec du sodium ou du potassium, de l'hydrogène se dégage, et il se forme une masse d'un jaune grisâtre, fusible entre 100 et 110°. Cette substance qui a pour formule $C^{32}H^{33}KO^2$, n'est autre chose que de l'éthal dans lequel 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. de potassium ou de sodium. Si l'on chauffe cette matière avec de l'éther éthaliodhydrique $C^{32}H^{33}Io$, il se forme de l'iodure de potassium et de l'*éther éthalique* $C^{32}H^{33}O$:

$$C^{32}H^{33}KO^2 + C^{32}H^{33}Io = KIo + 2C^{32}H^{33}O.$$

L'éther éthalique cristallise en paillettes brillantes de ses dissolutions dans l'alcool et dans l'éther; il fond vers 55°.

L'*aldéhyde éthalique* $C^{32}H^{32}O^2$ s'obtient en faisant réagir sur l'éthal un mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique étendu. C'est une substance cristalline fondant vers 50°.

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec 5 ou 6 fois son poids de chaux potassée, jusqu'à 210 ou 220°, il se dégage de l'hydrogène pur, et il se forme de l'*acide éthalique* $C^{32}H^{31}O^3.HO$, qui est à l'alcool éthalique $C^{32}H^{34}O^2$ ce que l'acide acétique $C^4H^3O^3,HO$ est à l'alcool vinique $C^4H^6O^2$. Pour séparer cet acide, on délaye la masse alcaline dans l'eau, et on la sature par l'acide chlorhydrique; l'acide éthalique se sépare, sous forme de flocons, mais il est toujours mélangé d'éthal non attaqué. Pour le purifier, on le chauffe avec une dissolution de baryte caustique, qui se combine avec l'acide éthalique; on évapore à sec, et l'on traite le résidu par l'alcool qui dissout l'éthal. Le résidu, qui ne se compose plus que d'éthalate de baryte, est décomposé par l'acide chlorhydrique; et l'acide éthalique, devenu libre, est purifié par une dissolution dans l'éther.

§ 1676. Nous avons vu (§ 1674) que le blanc de baleine se changeait, par la saponification, en éthal et en acide éthalique; on peut donc obtenir une grande quantité de ce dernier acide en décomposant, par les acides, les savons fournis par le blanc de baleine. La formule $C^{32}H^{32}O^{2}$, que nous avons donnée (§ 1674) au blanc de baleine ou cétine, peut être écrite $C^{64}H^{64}O^{4} = C^{32}H^{33}O.C^{32}H^{31}O^{3}$, la cétine peut donc être considérée comme de l'*éthalate d'éther éthalique*.

L'acide éthalique fond vers 60°; il cristallise, par refroidissement, en aiguilles brillantes; il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La formule générale de ses sels est $RO.(C^{32}H^{31}O^{3})$.

L'acide éthalique existe dans l'huile de palme, soit à l'état isolé, soit combiné à la glycérine; on lui a donné aussi le nom d'*acide palmitique*.

Si l'on distille, à plusieurs reprises, de l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un liquide volatil qui a pour formule $C^{32}H^{32}$, et qu'on a nommé *cétène;* c'est, dans la série de l'alcool éthalique, l'analogue du gaz oléfiant dans la série vinique. Ce liquide bout vers 275° sans altération. Sa formule correspond à 4 volumes de vapeur.

DES CIRES.

§ 1677. Les chimistes donnent le nom de *cires* à des substances d'origines diverses, mal définies, et dont le type est la cire des abeilles. Nous ne nous occuperons ici que de cette dernière, qui est le mieux connue, et nous ne parlerons pas des autres substances recueillies sur les végétaux, et qui ne présentent souvent avec la cire ordinaire qu'une analogie d'aspect ou de propriétés physiques.

La cire forme la partie solide des alvéoles des abeilles; quand on en a enlevé le miel par expression, on fond la cire avec de l'eau chaude, et on la lave, à plusieurs reprises, avec de l'eau. Il reste une substance jaune, dont l'odeur rappelle celle du miel. En l'exposant en lames minces, sur le pré, à l'action de l'air humide et des rayons solaires, les matières odorantes et colorantes se détruisent, et l'on obtient de la cire blanche. Ce blanchissement se fait plus promptement par le chlore, par les hypochlorites alcalins, et, en général, par les réactifs oxydants. La cire blanchie renferme moins de carbone et plus d'oxygène que la cire jaune.

La cire, blanchie, est translucide sur une petite épaisseur; sa densité varie de 0,960 à 0,966; elle est dure et cassante à 0°, très malléable à 30°, et fond vers 65°. Traitée par l'alcool bouillant, on la sépare : 1° en *myricine*, presque insoluble dans l'alcool bouillant; 2° en *cérine*, appelée aussi *acide cérotique*, soluble dans l'alcool bouillant, mais qui se dépose en petites aiguilles cristallines, pendant le refroidissement; 3° en *céroléine*, qui reste en dissolution dans l'alcool refroidi. Les proportions de ces trois substances sont variables.

Soumise à la distillation, la cire donne une petite quantité d'eau acide, des gaz combustibles, des huiles liquides, isomères du gaz oléfiant, et une matière solide, composée essentiellement d'acide margarique et d'une substance cristallisable qui présente beaucoup d'analogie avec la paraffine, par sa composition et ses propriétés physiques. Si l'on distille avec de la chaux, on obtient d'abord des huiles jaunes, de composition complexe, puis une grande quantité de la substance cristalline dont nous venons de parler.

Cérine, ou *acide cérotique*, $C^{54}H^{54}O^4 = C^{54}H^{53}O^3.HO$.

§ 1678. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps la cire avec de l'alcool, et qu'on abandonne la liqueur au refroidissement, le dépôt qui se forme se compose principalement de cérine et de myricine. Il faut répéter les dissolutions dans l'alcool bouillant jusqu'à ce que la matière qui se dépose pendant le refroidissement de la liqueur alcoolique, ne fonde qu'à 70°. On la redissout de nouveau dans l'alcool bouillant, et l'on y verse de l'acétate de plomb; le précipité de cérotate de plomb est lavé, à chaud, avec de l'alcool et de l'éther, puis décomposé par l'acide acétique. On fait cristalliser l'acide cérotique en le dissolvant dans l'alcool bouillant. L'acide cérotique pur fond à 78°; il est insoluble dans l'eau.

Myricine.

§ 1679. La myricine est très-peu soluble dans l'alcool, car il faut 200 parties d'alcool bouillant pour en dissoudre 1; cette partie dissoute se dépose, pendant le refroidissement, en flocons blancs. La myricine exige 100 parties environ d'éther froid pour se dissoudre. Elle fond à 72°, et, à une température élevée, une partie se sublime sans altération. Sa composition élémentaire correspond à la formule $C^{92}H^{92}O^4$. Chauffée pendant longtemps avec une dissolution concentrée de potasse caustique, elle se transforme en *acide pal-*

mitique $C^{32}H^{31}O^{3}.HO$, qui reste combiné avec la potasse, et en une substance neutre, la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^{2}$, qui se rapproche de l'éthal par ses réactions chimiques.

Céroléine.

§ 1680. Nous avons dit que la céroléine reste en dissolution dans la liqueur alcoolique froide qui a servi à traiter la cire; on la sépare par l'évaporation de l'alcool; c'est une substance molle, fusible à 29°, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther froid, rougissant le tournesol. Elle renferme plus d'oxygène que la cérine et la myricine.

MATIÈRES COLORANTES D'ORIGINE ORGANIQUE.

§ 1681. Les végétaux renferment des matières colorantes très-variées, distribuées inégalement dans leurs diverses parties; ils contiennent, souvent aussi, des substances qui sont incolores, ou peu colorées, tant qu'elles font partie du végétal vivant, mais qui prennent des couleurs très-belles au contact de l'oxygène atmosphérique, ou par l'action des divers agents chimiques.

Les matières colorantes organiques s'altèrent presque toutes à l'air, surtout sous l'influence des rayons solaires; elles éprouvent ainsi des combustions partielles, et se changent en substances incolores. Suivant que cette décoloration se fait rapidement ou en beaucoup de temps, on dit que la matière colorante est *de mauvais* ou *de bon teint*. Les agents chimiques modifient, en général, la nuance des matières colorantes organiques, en formant avec elles des combinaisons, ou en les transformant en d'autres substances également colorées. On utilise fréquemment ces propriétés dans la teinture. Les oxydes métalliques se combinent, notamment, avec un grand nombre de matières colorantes douées de propriétés acides ; la plupart de ces oxydes, tels que l'alumine, les oxydes d'étain... forment ainsi des composés insolubles, présentant souvent de très-belles couleurs, et qui sont employées, sous le nom de *laques*, dans la peinture à l'huile et à l'aquarelle.

Le charbon très-poreux, surtout le noir animal, absorbe, sans les altérer, la plupart des matières colorantes organiques en dissolution dans l'eau, et les abandonne de nouveau si l'on ajoute à l'eau une petite quantité d'alcali. Les fibres ligneuses et animales jouissent de la même propriété. Le chlore humide détruit toutes les matières colorantes organiques, en exerçant sur elles une action

oxydante énergique, due à la décomposition de l'eau. L'acide sulfureux les décolore également, tantôt en leur enlevant de l'oxygène, tantôt en se combinant avec la matière sans l'altérer, mais en formant des combinaisons incolores.

Un grand nombre de corps réducteurs, tels que l'hydrogène naissant, l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, les protoxydes de fer et de manganèse hydratés.... produisent la décoloration en enlevant de l'oxygène aux matières colorantes.

Nous ne nous occuperons ici que des matières colorantes organiques qui sont employées dans la teinture.

Matières colorantes de la garance.

§ 1682. La garance (*rubia tinctorum*), connue encore sous le nom d'*alizari*, est une des substances tinctoriales les plus importantes. Sa culture est très-développée dans le Levant, dans les Indes orientales; on la cultive aussi en France, notamment en Alsace et dans le comtat d'Avignon. La garance renferme plusieurs matières colorantes, dont la plupart sont encore très-imparfaitement connues. La plante, en végétation, ne renferme qu'une séve jaune, sans aucun principe colorant rouge; il en est de même de sa racine; mais, lorsque celle-ci a été séparée de la plante, et séchée à l'air, il s'y développe une matière rouge, qui donne sa couleur à toutes les parties ligneuses.

On emploie, dans la teinture, tantôt la garance brute, tantôt celle qui a subi plusieurs préparations ayant pour but de mettre la matière colorante sous un plus petit volume, ou de détruire quelques-uns des principes colorants qui, par leur présence, nuisent à la nuance des principes colorants rouges.

Lorsqu'on épuise, par de l'eau froide, la garance broyée, on lui enlève une matière colorante jaune, la *xanthine*, très-soluble dans l'eau. Si l'on traite le résidu par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, et que l'on chauffe jusqu'à 100°, on détruit une grande partie de la matière ligneuse; celle-ci devient soluble dans l'eau, et, après plusieurs lavages, elle donne une matière brune, facile à pulvériser après dessiccation, et qui constitue ce qu'on appelle, dans le commerce, la *garancine*. La garancine renferme une matière colorante d'un beau rouge, l'*alizarine*, mêlée à un second principe rouge, la *purpurine*, et à quelques autres principes colorants. Traitée par l'alcool bouillant, elle fournit une dissolution d'un beau rouge, qui abandonne, par l'évaporation, une matière d'un jaune ocreux, d'une composition très-complexe.

L'alizarine présente tous les caractères d'un composé défini; son analyse a conduit à la formule $C^{20}H^{6}O^{6}$; l'alizarine hydratée a pour formule $C^{20}H^{6}O^{6}.HO$. Elle forme des aiguilles très-fines d'un jaune orangé, à peu près insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, mais très-solubles dans l'alcool. Elle se dissout facilement dans les lessives alcalines et dans l'ammoniaque; ces dissolutions sont de couleur violette, et donnent des précipités bleuâtres avec les eaux de baryte, de strontiane et de chaux. L'alizarine se comporte donc comme un acide faible. L'acide sulfurique concentré la dissout également; il se forme une liqueur brune, mais qui précipite l'alizarine sans altération, quand on l'étend d'eau.

§ 1683. La purpurine, la seconde matière colorante rouge de la garance, a pour composition $C^{18}H^{6}O^{6}$. On la sépare de l'alizarine par une dissolution concentrée et bouillante d'alun qui dissout la purpurine seule. On fait bouillir, avec une dissolution concentrée d'alun, la racine de garance préalablement lavée à l'eau, on obtient une liqueur rouge, qui laisse déposer, par le refroidissement, une substance d'un rouge brun, que l'on sépare; la liqueur, filtrée, est d'un rouge pur; on y verse de l'acide sulfurique, la matière colorante se sépare successivement, et, au bout de 24 heures, la dissolution n'en renferme plus que des traces. Le précipité, lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique faible, bouillant, puis avec de l'eau froide, est redissous dans l'alcool. La liqueur alcoolique est évaporée, et l'on traite le résidu, à plusieurs reprises, par l'éther; la dissolution, évaporée, abandonne la purpurine sous forme d'une poudre d'un rouge vif. Cette matière est insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

L'alizarine et la purpurine, traitées par l'acide azotique ou d'autres réactifs oxydants, donnent de l'acide oxalique et de l'acide phtalique $C^{16}H^{6}O^{8}$; on a, en effet, les équations

$$C^{20}H^{6}O^{6}+8O+2HO=2(C^{2}O^{3}.HO)+C^{16}H^{6}O^{8}.$$
$$C^{18}H^{6}O^{6}+5O+HO=C^{2}O^{3}.HO+C^{16}H^{6}O^{8}.$$

Si l'on dissout dans une solution d'alun les matières colorantes de la garance, et qu'on y verse du carbonate de soude, on obtient des précipités d'une très-belle couleur et d'une grande stabilité. Ces précipités consistent en des combinaisons de l'alumine avec les matières colorantes; on leur donne le nom de *laques de garance;* ils sont employés dans la peinture.

Matières colorantes du bois de campêche.

§ 1684. On a nommé *hématine* la matière à laquelle le bois de campêche doit ses propriétés tinctoriales. On l'extrait facilement en faisant une décoction du bois de campêche pulvérisé, évaporant la liqueur à siccité, puis traitant le résidu par l'alcool; l'hématine se dépose, de la dissolution alcoolique, sous forme de cristaux, qui paraissent plus ou moins foncés suivant leur grosseur, mais qui donnent une poussière jaune. La dissolution aqueuse d'hématine ne se colore pas à l'air, mais, si l'on y ajoute de l'ammoniaque, elle se teint bientôt en rouge intense. On a donné le nom d'*hématéine* à la substance qui prend naissance dans cette réaction. L'hématéine est une substance grenue, cristalline, d'un noir violacé, à reflet métallique. Elle se dissout dans l'eau, et la colore en pourpre foncé. L'hématéine paraît différer de l'hématine, en ce qu'elle renferme 1 éq. d'hydrogène de moins. La formule de l'hématine desséchée serait en effet $C^{16}H^7O^6.HO$, et celle de l'hématine $C^{16}H^6O^6$. L'hématéine, cristallisée d'une dissolution aqueuse, a pour formule $C^{16}H^7O^6.HO+2HO$.

L'hématine jouit des propriétés d'un acide faible; sa dissolution aqueuse précipite par la baryte et par l'acétate de plomb. L'hématate de plomb, décomposé par l'acide sulfhydrique aqueux, donne une liqueur qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux presque incolores d'hématine.

Matières colorantes du carthame.

§ 1685. Les fleurs de carthame sont employées dans la teinture; elles donnent des couleurs qui varient depuis le rose tendre jusqu'au ponceau. Il existe, dans ces fleurs, plusieurs matières colorantes. lorsqu'on les épuise par l'eau, elles cèdent une matière colorante jaune, qui n'est d'aucune utilité dans la teinture. Cette matière se combine avec les bases; sa combinaison avec l'oxyde de plomb a pour formule $3PbO.C^{16}H^{10}O^{10}$.

Si l'on traite, par une dissolution de carbonate de soude, la fleur de carthame épuisée par l'eau froide, on obtient une dissolution rouge. On neutralise exactement cette liqueur par de l'acide acétique, et l'on y plonge du coton, sur lequel le principe colorant rouge, la *carthamine* se précipite. Lorsque la liqueur est presque décolorée, on retire le coton, et on le traite par de l'eau renfermant $\frac{1}{10}$ de carbonate de soude; la carthamine se dissout, et, si l'on

verse, dans la liqueur, de l'acide citrique, elle se précipite sous forme de flocons cramoisis. On redissout le précipité dans l'alcool, et, par l'évaporation, on obtient une matière d'un vert foncé chatoyant. On donne à la carthamine la formule $C^{14}H^{8}O^{7}$.

Matière colorante du bois du Brésil, de Fernambouc.

§ 1686. On emploie, pour la teinture, des décoctions de bois du Brésil ou de Fernambouc ; elles donnent des couleurs rouges peu solides. On a nommé *brésiline* le principe colorant de ces bois ; c'est une substance que l'on a obtenue en petites aiguilles cristallines, orangées, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. On ne connaît pas sa composition. La brésiline prend une teinte pourprée au contact des alcalis ; en présence de l'air et de l'ammoniaque, elle se transforme en une nouvelle substance, la *brésiléine*, qui est d'un pourpre foncé.

Matière colorante de la gaude.

§ 1687. La gaude (*reseda luteola*) contient un principe colorant d'un beau jaune, la *lutéoline;* on l'extrait par l'eau bouillante; c'est une substance jaune, volatile sans décomposition, qui se sublime en petites aiguilles. Elle est très-peu soluble dans l'eau; cependant le peu qui se dissout suffit pour donner de belles teintures, remarquables par leur solidité.

Quercitron.

§ 1688. On a donné le nom de *quercitron*, à un principe colorant, qui existe dans les écorces de certains chênes, le *quercus nigra;* pour l'extraire, on traite par l'alcool, l'écorce pulvérisée, on précipite le tannin par de la gélatine, on évapore le liquide, et l'on dissout le résidu dans l'alcool, puis dans l'eau. Le quercitron est une substance jaune, cristalline, dont la composition correspond à la formule $C^{16}H^{9}O^{10}$; il se dissout dans 400 parties d'eau chaude, et dans 4 ou 5 parties d'alcool absolu.

Matière colorante du rocou.

§ 1689. On donne, dans le commerce, le nom de *rocou* à une matière d'un jaune rougeâtre, provenant de la fermentation du *bixia*

orellana, cette matière est importée du Brésil, de la Guyane et des Indes orientales. Le rocou renferme deux matières colorantes distinctes : l'une, jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther; l'autre, rouge, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Matière colorante du santal.

§ 1690. On a donné le nom de *santaline* à l'ensemble des matières colorantes du bois de santal (*pterocarpus santalinus*) ; on l'extrait en traitant, par l'alcool, le bois de santal pulvérisé ; la dissolution, d'un jaune rougeâtre, laisse, après évaporation, une matière résinoïde de même couleur. Cette matière se dissout dans les lessives alcalines, et les colore en violet.

Matières colorantes du jaune indien.

§ 1691. Il nous vient, de la Chine et des Indes, une matière employée dans la teinture, et connue sous le nom de *purrée* et de *jaune indien ;* on n'en connaît pas l'origine. Cette matière se dissout dans l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; il s'en sépare une matière cristalline, qu'on a appelée *acide euxanthique*, et qui forme à peu près la moitié du poids du jaune indien; mais il se précipite en même temps quelques matières étrangères. Pour préparer l'acide euxanthique pur, on traite le jaune indien par l'acide acétique, et l'on verse de l'acétate de plomb dans la liqueur; il se précipite de l'euxanthate de plomb, que l'on décompose par l'acide sulfhydrique. En portant la liqueur à l'ébullition, l'acide euxanthique se dissout, et cristallise, par refroidissement, en longues aiguilles soyeuses, de couleur jaune. L'acide euxanthique est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Desséché à 130°, il a pour formule $C^{42}H^{18}O^{22}$. Si on le chauffe davantage, l'acide euxanthique fond, puis dégage des vapeurs qui se solidifient en petits cristaux; c'est une nouvelle matière, l'*euxanthone* $C^{40}H^{12}O^{12}$, que l'on obtient encore, soit par la distillation de l'euxanthate de plomb, soit en faisant agir les acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés sur l'acide euxanthique. On a d'ailleurs

$$C^{42}H^{18}O^{22} = C^{40}H^{12}O^{12} + 2CO^{2} + 6HO.$$

L'euxanthone ne jouit pas des propriétés acides. Par l'action du chlore, du brôme ou de l'acide azotique, l'acide euxanthique donne des produits dérivés par substitution, qui ont pour formules $C^{42}H^{16}Cl^{2}O^{22}$, $C^{42}H^{16}Br^{2}O^{22}$, $C^{42}H^{17}(AzO^{4})O^{22}$. Les acides euxanthi-

ques, chloré et brômé, dissous dans l'acide sulfurique concentré, puis précipités par l'eau, donnent de l'euxanthone chlorée $C^{40}H^{10}Cl^{2}O^{12}$, ou brômée $C^{40}H^{10}Br^{2}O^{12}$.

Carotine.

§ 1692. La carotine est la matière colorante rouge des carottes; pour l'extraire, on étend le jus des carottes de 4 à 5 fois son volume d'eau, puis on y ajoute de l'acide sulfurique, qui précipite la matère colorante avec de l'albumine et des matières grasses. On sépare ces dernières matières en faisant bouillir, pendant quelque temps, le précipité avec une dissolution de potasse caustique qui les dissout. On purifie la carotine en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, et la laissant digérer, d'abord avec de l'alcool ordinaire, puis avec de l'alcool absolu. La matière séchée, est traitée par le sulfure de carbone, qui dissout la carotine ; on sépare, par distillation, les $\frac{3}{4}$ de ce liquide, puis on ajoute de l'alcool anhydre au résidu, et l'on abandonne la liqueur à l'air. Au bout de quelque temps, il se dépose des petits cristaux, rouge de cuivre ; c'est la carotine pure. La carotine fond vers 170°; elle se décompose à une température plus élevée ; elle est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa composition élémentaire est la même que celle de l'essence de térébenthine, mais on ne connaît aucun moyen de déterminer son équivalent.

Matières colorantes, vertes et jaunes, des feuilles.

§ 1693. La matière colorante verte des feuilles, la *chlorophylle*, n'y existe qu'en très-petite quantité, et son extraction à l'état de pureté présente de très-grandes difficultés. Le meilleur procédé connu consiste à laisser les feuilles digérer pendant plusieurs jours avec de l'éther; on filtre la liqueur, et on l'évapore à siccité. Le résidu se compose, en grande partie, d'une matière analogue à la cire, et de chlorophylle. On le dissout dans de l'alcool bouillant, qui abandonne, par refroidissement, la plus grande partie de la cire ; on évapore de nouveau l'alcool, et l'on traite encore le résidu par une moindre proportion d'alcool bouillant ; par le refroidissement il se sépare encore de la cire ; enfin, on évapore, et l'on traite le résidu par de l'acide chlorhydrique concentré, qui donne une dissolution d'un beau vert. On sature la liqueur, filtrée, en y plaçant quelques fragments de marbre ; la chlorophylle, devenue insoluble, se précipite ; on la lave à l'acide chlorhydrique faible, puis à l'eau pure.

La chlorophylle est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble

dans l'alcool et dans l'éther; les acides sulfurique et chlorhydrique la dissolvent sans l'altérer; elle se précipite de ces dissolutions lorsqu'on les étend d'une grande quantité d'eau. D'après l'analyse qui en a été faite, la composition de la chlorophylle, séchée à 130°, correspondrait à la formule $C^{18}H^{9}AzO^{8}$.

On a donné le nom de *xantophylle* à la matière colorante jaune des feuilles d'automne; mais on ne connaît encore rien de bien précis sur cette substance.

Matières colorantes de la cochenille.

§ 1694. La cochenille (*coccus cacti*) est un petit insecte que l'on récolte sur les nopals ou cactiers raquettes; elle fournit à la teinture les plus belles couleurs rouges; celle que l'on trouve dans le commerce se compose seulement des insectes desséchés. Lorsqu'on fait bouillir les cochenilles avec l'eau, il se forme une liqueur rouge qui se trouble lorsqu'on y verse de l'alun ou du bitartrate de potasse; il se forme un précipité, qui reste longtemps en suspension, et qui se compose de la matière colorante et de diverses substances grasses et albuminoïdes. C'est le *carmin* du commerce. Si l'on fait bouillir la cochenille avec une dissolution faible de carbonate de soude, et qu'on verse de l'alun dans la liqueur, il se forme des précipités rouges, composés d'alumine combinée à la matière colorante, et qu'on appelle *laques carminées*.

On a donné le nom de *carmine* à la matière colorante de la cochenille, mais il est douteux qu'on l'ait isolée à l'état de pureté. On traite les cochenilles, pulvérisées, par l'éther, qui dissout les matières grasses; puis, par l'alcool bouillant, qui dissout la carmine: celle-ci se dépose pendant le refroidissement de la liqueur. Pour la purifier, on la dissout dans l'alcool auquel on ajoute un volume égal d'éther; la carmine se dépose alors lentement, sous forme de petits grains d'un rouge pourpre. La matière, ainsi obtenue, fond à 40°; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Les acides avivent sa couleur rouge, tandis que les alcalis la font passer au violet.

Matières colorantes de l'orseille et du tournesol.

§ 1695. On donne, dans le commerce, le nom d'orseilles à des substances colorantes, très-complexes, qu'on extrait de plusieurs espèces de lichens, parmi lesquels on distingue le *lecanora parella*,

le *variolaria dealbata*, le *roccella tinctoria*, etc., etc. Pour obtenir ces orseilles on écrase les lichens, et on les fait macérer dans des auges en bois avec un mélange d'urine et d'ammoniaque, ou d'urine et de chaux; la matière entre en fermentation au bout de quelque temps; on la brasse fréquemment en maintenant une température de 25 à 30°. Après plusieurs mois, l'orseille est préparée, et on la renferme dans des tonneaux.

Le tournesol en pain, dont on se sert dans les laboratoires, est préparé avec les mêmes lichens, et par une fermentation analogue.

Jusqu'ici on n'a pas isolé, avec certitude, les principes colorants de l'orseille et du tournesol; on en a séparé plusieurs substances rouges, non cristallines, auxquelles on a donné divers noms, mais qui ne présentent aucun des caractères d'après lesquels on pourrait les considérer comme des composés définis. Mais, en opérant directement sur les lichens, on en a retiré des substances cristallisables, parfaitement définies, et qui, très-probablement, donnent naissance aux matières colorantes des orseilles et du tournesol, pendant les fermentations qu'on fait subir à la plante.

En épuisant par l'éther le roccella tinctoria ou le lecanora parella, et concentrant par distillation la dissolution éthérée, il s'en dépose des cristaux verdâtres, très-abondants d'une substance acide, nommée *acide lécanorique*. On purifie ces cristaux en les lavant avec un peu d'éther, et les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool. L'acide lécanorique, pur, est incolore; il exige 250 parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et il est encore moins soluble dans l'eau froide; il se dissout dans 15 parties d'alcool, et dans 80 parties d'éther; il rougit le tournesol, et décompose les carbonates. La formule générale de ses sels est $RO.C^{18}H^{8}O^{8}$. Si l'on fait bouillir, pendant longtemps, l'acide lécanorique avec de l'alcool absolu, il se forme de l'*éther lécanorique* $C^{4}H^{5}O.C^{18}H^{8}O^{8}$. Pour le séparer, on évapore à siccité, et l'on reprend par l'eau bouillante, qui abandonne, par le refroidissement, l'éther lécanorique, sous forme de petits cristaux que l'on peut sublimer sans les altérer. On prépare, de la même manière, un *éther méthyllécanorique* $C^{2}H^{3}O.C^{18}H^{8}O^{8}$.

§ 1696. L'acide lécanorique, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en acide carbonique, et en une nouvelle substance, l'*orcine*, qui se volatilise. Il subit la même décomposition quand on le fait chauffer avec les alcalis, ou qu'on le traite, même à froid, par l'acide sulfurique. La meilleure manière de préparer l'orcine consiste à faire bouillir l'acide lécanorique avec un excès d'eau de baryte; on précipite la baryte par l'acide carbonique, et l'on filtre

la liqueur bouillante. Par l'évaporation, cette liqueur donne des cristaux d'orcine impure. On les redissout dans l'eau, et l'on fait bouillir, pendant quelque temps, la liqueur, au contact de l'alumine ou du sesquioxyde de fer récemment précipités; la liqueur, filtrée abandonne alors, par évaporation, l'orcine pure, en longs cristaux prismatiques, légèrement jaunâtres, qui perdent d'abord de l'eau par la chaleur, et se subliment ensuite sans altération. L'orcine se dissout facilement dans l'alcool. Ses cristaux, hydratés, ont pour formule $C^{16}H^{8}O^{4}.3HO$; elle précipite par l'acétate de plomb, et donne une combinaison qui a pour formule $5PbO.C^{16}H^{8}O^{4}$.

Sous l'influence de l'ammoniaque, de l'oxygène et de l'eau, l'orcine se convertit en une substance colorante, l'*orcéine*, qui paraît être un des principes colorants de l'orseille. On arrête la réaction lorsque la matière communique à l'eau une belle couleur violette; si on la prolongeait, il se formerait de nouvelles substances qui coloreraient l'eau en brun.

D'après l'analyse qui en a été faite, l'orcéine aurait pour formule $C^{16}H^{9}AzO^{7}$; elle donne, avec la potasse et la soude, des dissolutions d'un rouge violacé, et d'une belle couleur pensée, avec l'ammoniaque.

§ 1697. En épuisant, par l'eau bouillante, le lecanora parella, coupé en petits morceaux, on obtient une liqueur d'un brun jaunâtre, qui abandonne, par refroidissement, des flocons cristallins d'une substance acide, appelée *acide érythrique*. Les eaux mères retiennent une autre substance, la *picroérythrine*, qui est un produit d'altération de l'acide érythrique par l'eau bouillante. On purifie l'acide érythrique en le faisant cristalliser dans l'alcool. L'acide érythrique est un acide cristallin blanc, qui exige, pour se dissoudre, plus de 200 fois son poids d'eau bouillante; la plus grande partie s'en dépose pendant le refroidissement. Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses dissolutions rougissent le tournesol. Sa composition correspond à la formule $C^{34}H^{18}O^{18}.4HO$. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis il se décompose, en donnant naissance à de l'orcine, qui se sublime. Les alcalis le dissolvent à froid sans l'altérer, mais si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, il se forme de l'orcine et de l'acide carbonique. L'érythrate d'ammoniaque, en dissolution, exposé à l'air, ne tarde pas à donner une liqueur d'un pourpre foncé.

Si l'on fait bouillir l'acide érythrique avec l'alcool absolu, il se forme un éther composé, l'*éther érythrique* $(C^{4}H^{5}O+3HO).C^{34}H^{15}O^{15}$, que l'on a appelé d'abord *pseudoérythrine*. Cet éther est soluble dans l'eau bouillante, dont il se dépose en aiguilles cristallines,

ou en gouttelettes huileuses, qui se solidifient par le refroidissement.

La picroérythrine qui reste dans les eaux mères qui ont déposé l'acide érythrique, et que l'on forme directement en faisant bouillir longtemps l'acide érythrique avec l'eau, ne diffère, dans sa composition, de ce dernier acide, qu'en ce qu'elle renferme 5 éq. d'eau de plus; sa formule est, en effet, $C^{34}H^{24}O^{20}$. La picroérythrine reste, après évaporation, sous forme d'une masse blanche, cristalline. Elle se convertit en orcine et acide carbonique, soit par la chaleur seule, soit lorsqu'on la fait bouillir avec les alcalis.

Lorsqu'on abandonne, pendant plusieurs jours, à l'air, de l'acide érythrique dissous dans de l'eau chaude, la liqueur se colore en brun, et renferme alors deux nouvelles substances cristallisables, qu'on a appelées *amarythrine* et *télérythrine*. La première est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; la seconde est insoluble dans l'alcool froid, ce qui permet de la séparer facilement de la première. On ne connaît pas la composition de ces substances.

Indigo et ses dérivés.

§ 1698. L'indigo se trouve dans un grand nombre de végétaux, et particulièrement dans les plantes du genre *indigofera*, dans le *polygonum tinctorium* et dans le *pastel*. C'est principalement avec les indigofera qu'on le prépare. Après la floraison de la plante, on en détache les feuilles qui renferment la plus grande proportion d'indigo; on les sèche au soleil, et, après les avoir concassées, on les fait infuser, deux ou trois heures, dans trois fois son volume d'eau froide. La dissolution, filtrée à travers un linge, est agitée vivement à l'air pendant quelque temps; puis on y ajoute 5 litres d'eau de chaux pour 10 kil. de feuilles sèches. La liqueur bleuit promptement et laisse déposer de l'indigo. On sépare le dépôt, on le lave avec un peu d'eau bouillante, et, après l'avoir laissé égoutter sur un linge, on le soumet à une forte pression. La matière, coupée en morceaux, et séchée à l'air, donne l'indigo du commerce. Mais cette matière est très-impure, elle ne contient que 45 pour 100, environ, d'indigo réel ou *indigotine;* le reste se compose de substances résinoïdes, de fécule, de carbonate de chaux et d'un grand nombre d'autres substances salines. Pour enlever la plus grande partie de ces matières étrangères, on lave l'indigo pulvérisé, successivement avec de l'eau bouillante, de l'alcool et des dissolutions faibles d'acide chlorhydrique.

On obtient l'indigotine pure en chauffant dans un tube de verre,

au milieu d'un courant d'hydrogène, de l'indigo, jusqu'à ce qu'il commence à se sublimer des cristaux dans la partie antérieure du tube. Il est important que la température soit aussi basse que possible; l'indigotine se volatilise en produisant une vapeur violette, aussi intense que celle de l'iode, et se dépose sous forme de belles aiguilles cristallines, d'un violet pourpré. Ces mêmes vapeurs se dégagent quand on projette de l'indigo sur un corps chaud, mais alors la plus grande partie de l'indigotine se décompose.

L'indigotine est complétement insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition correspond à la formule $C^{16}H^{5}AzO^{2}$.

§ 1699. Les acides, étendus d'eau, sont sans action sur l'indigotine; mais l'acide sulfurique concentré et surtout l'acide sulfurique de Nordhausen, la dissolvent facilement, et forment une liqueur d'un beau bleu. Mais ce n'est pas là une simple dissolution, car il s'est formé une véritable combinaison de l'indigotine avec l'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait digérer l'indigo avec 5 parties d'acide sulfurique monohydraté, en élevant la température jusqu'à 50° environ, l'indigo se dissout et forme une liqueur d'un pourpre très-intense, qui abandonne un précipité bleu lorsqu'on l'étend d'eau; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acide sulfurique, puis on le dessèche en le chauffant à 120° dans le vide. On a donné à ce composé le nom de *pourpre d'indigo* ou d'*acide sulfopurpurique*; sa formule est $C^{16}H^{5}AzO^{2}.SO^{3}$; il se dissout dans l'eau pure, mais il est insoluble dans l'eau acidulée; il forme avec les alcalis des combinaisons pourpres qui se précipitent en flocons.

Si l'on traite, au contraire, 1 partie d'indigo par 15 ou 20 parties d'acide sulfurique monohydraté, ou par 8 ou 10 parties d'acide de Nordhausen, et qu'on maintienne le mélange, pendant quelque temps à une température de 50 à 60°, on obtient une liqueur d'un beau bleu, qui renferme une autre combinaison de l'acide sulfurique avec l'indigotine, l'*acide sulfindigotique*. On ajoute à cette liqueur 40 à 50 fois son volume d'eau, et il s'en sépare, quelquefois, une petite quantité de poudre d'indigo que l'on recueille sur un filtre. On sature la liqueur avec du carbonate de potasse, il se forme un précipité de sulfindigotate de potasse, soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une eau fortement chargée de sulfate de potasse. Ce sel est lavé avec une dissolution d'acétate de potasse, qui ne dissout pas non plus le sulfindigotate, mais qui en-

lève le sulfate de potasse; enfin, on le traite, à plusieurs reprises, par l'alcool, qui enlève l'acétate de potasse, et ne dissout pas le sulfindigotate.

Le sulfindigotate de potasse a pour formule $KO.(C^{16}H^{4}AzO^{2}.S^{2}O^{5})$: ainsi l'indigo a perdu 1 éq. d'hydrogène, lequel s'est combiné avec 1 éq. d'oxygène abandonné par l'acide sulfurique, et qui se sépare à l'état d'eau quand on combine l'acide sulfindigotique avec les bases. A l'aide du sel de potasse on peut obtenir, par double décomposition, plusieurs autres sulfindigotates.

Enfin, quand on fait agir, sur l'indigo, une plus grande quantité d'acide sulfurique fumant, on forme, en même temps que l'acide sulfindigotique, un nouvel acide, qui donne, avec les alcalis, des sels plus solubles que les sulfindigotates. Cet acide, dont on ne connaît pas la composition, a reçu le nom d'*acide hyposulfindigotique*.

Indigo blanc.

§ 1700. Lorsqu'on soumet l'indigo bleu à des agents réducteurs, il se combine avec de l'oxygène devenu libre, et se transforme en une matière incolore, qu'on appelle *indigo blanc* ou *indigotine incolore*. Au contact de l'air, cette matière passe de nouveau à l'état d'indigo bleu. On la prépare en plaçant dans un tonneau de 1 hectolitre de capacité, ½ kil. d'indigo du commerce, 1 kil. de sulfate de protoxyde de fer, et 1 ½ kil. de chaux; on remplit le tonneau avec de l'eau tiède, on agite le liquide vivement, puis on ferme le tonneau hermétiquement. Au bout de deux jours, on décante, à l'aide d'un siphon, la liqueur claire qui surnage, et on la recueille dans de grands flacons remplis d'acide carbonique, et au fond desquels on a placé de l'acide acétique, ou de l'acide chlorhydrique, chargés d'acide sulfurique, en quantité suffisante pour saturer la chaux. Par l'action de l'acide, la liqueur se trouble immédiatement, et il se précipite des flocons d'un blanc grisâtre, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave rapidement, d'abord avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, puis avec de l'eau pure récemment bouillie. On presse le filtre entre des papiers joseph, puis on dessèche la matière dans le vide.

La substance qu'on obtient ainsi est l'indigo blanc, il est très-difficile d'éviter qu'elle n'absorbe un peu d'oxygène à l'air, et on ne doit la conserver que dans des flacons remplis d'acide carbonique. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, sans action sur le tournesol. La chaleur la décompose. Elle bleuit promptement dans l'eau aérée; elle ne se combine pas directement

avec les acides faibles, mais, lorsqu'on réduit l'acide sulfindigotique par l'hydrogène sulfuré, on obtient une dissolution incolore, qui contient probablement une combinaison de l'indigo incolore avec l'acide sulfurique. L'acide sulfurique de Nordhausen la dissout, mais la liqueur est d'un beau pourpre, les corps oxydants la changent instantanément en indigo bleu. L'indigo blanc se combine facilement aux bases et donne plusieurs composés solubles; c'est ce qui arrive avec les alcalis, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, la magnésie; ces dissolutions sont jaunâtres, mais bleuissent promptement à l'air. Les autres oxydes métalliques donnent des composés insolubles, que l'on prépare facilement par double décomposition. La composition de l'indigo blanc correspond à la formule $C^{16}H^{6}AzO^{2}$, qui ne diffère de celle de l'indigo bleu $C^{16}H^{4}AzO^{2}$ qu'en ce qu'elle renferme 2 éq. d'hydrogène de plus.

Produits de l'action de l'acide azotique sur l'indigo.

§ 1701. L'indigo donne, avec l'acide azotique étendu, un acide cristallisable auquel on a donné le nom d'*acide indigotique*. On le prépare en projetant de l'indigo dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide azotique et de 12 parties d'eau. L'acide indigotique se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunâtres. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide. Sa formule est $C^{14}H^{4}Az^{2}O^{9}+HO$; l'acide azotique se change en acides oxalique et carbazotique. Par l'action de l'acide azotique plus concentré, l'indigo donne l'*isatine* $C^{16}H^{5}AzO^{4}$, remarquable par les nombreuses substances qu'on en a dérivées. On forme une bouillie liquide avec 1 kil. d'indigo du commerce et de l'eau; on la place dans une grande capsule de porcelaine, que l'on chauffe avec précaution; on y verse successivement de l'acide azotique, en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'on ait ajouté 6 ou 700 gr. d'acide. L'indigo a disparu alors, et l'on a une liqueur plus ou moins colorée en brun, qui renferme l'isatine, mélangée à plusieurs autres substances qui n'ont pas encore été déterminées. On étend ce liquide d'une grande quantité d'eau, on chauffe à l'ébullition, et l'on filtre rapidement la liqueur bouillante. L'isatine se dépose, par refroidissement, en cristaux mamelonnés, rougeâtres. Mais il reste un dépôt considérable; en le chauffant avec les eaux mères qui ont abandonné la première cristallisation d'isatine, on en obtient une nouvelle quantité, et l'on répète ce traitement jusqu'à ce que les liqueurs n'abandonnent plus d'isatine.

On peut aussi, pour obtenir l'isatine, chauffer l'indigo avec un

mélange de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, dissous dans 20 à 30 parties d'eau.

L'isatine est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout en assez forte proportion dans l'eau bouillante, et en plus grande encore dans l'alcool bouillant. Ses dissolutions n'ont aucune action sur le tournesol. Soumise à l'action de la chaleur, elle fond d'abord, puis elle donne des vapeurs d'isatine non altérée; la plus grande partie de la matière se décompose néanmoins, et laisse un abondant résidu charbonné. L'acide azotique, concentré, dissout facilement l'isatine à froid; il se forme une liqueur rouge brun, qui abandonne de l'isatine non altérée; mais, si l'on porte la liqueur à l'ébullition, il se fait une réaction très-vive et l'on trouve, dans la liqueur, de l'acide oxalique.

L'isatine est facilement attaquée par le chlore, et donne des produits dérivés par substitution. Il faut délayer l'isatine dans l'eau et y faire arriver un courant de chlore; il se forme, d'abord, de l'*isatine monochlorée* $C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$; puis, si l'on prolonge l'action du chlore, il se produit de l'*isatine bichlorée* $C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$. On obtient les mêmes composés en faisant agir le chlore sur l'indigo. L'isatine bichlorée est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool, que l'isatine monochlorée. L'isatine et l'indigo, au contact de la potasse hydratée en fusion, dégagent de l'hydrogène, et il se forme de l'aniline (§ 1543). Dans les mêmes circonstances, l'isatine monochlorée fournit de l'aniline monochlorée, et l'isatine bichlorée produit de l'aniline bichlorée.

Lorsqu'on verse une dissolution concentrée de potasse sur de l'isatine, on obtient, d'abord, une liqueur violette; si l'on fait bouillir celle-ci, après l'avoir étendue d'eau, elle se change en une dissolution jaunâtre qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux. Dans cette circonstance, l'isatine a fixé les éléments de 1 éq. d'eau, et s'est changée en un nouvel acide, l'*acide isatique*. La formule de l'isatate de potasse est $KO.C^{16}H^{6}AzO^{6}$.

Sous l'influence de l'ammoniaque, l'isatine, et l'acide isatique, donnent des composés nombreux auxquels nous ne nous arrêterons pas.

En soumettant l'isatine à l'action des corps réducteurs, elle se change en *isathyde* $C^{16}H^{6}AzO^{4}$, par une réaction entièrement semblable à celle qui change l'indigo bleu en indigo blanc. On verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution alcoolique, chaude, d'isatine, et l'on abandonne le mélange à lui-même, pendant plusieurs jours, dans un flacon bien bouché. Du soufre se dépose, en même temps que des cristaux lamelleux d'isathyde. Ces cristaux sont incolores ou légèrement grisâtres; ils sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent en petite quantité dans l'alcool bouillant, dont ils se

déposent par le refroidissement ; ils se décomposent par la chaleur. En traitant, de la même manière, l'isatine monochlorée et l'isatine bichlorée, on obtient une *isathyde monochlorée* $C^{16}H^{5}ClAzO^{4}$, et une *isathyde bichlorée* $C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{4}$.

Si l'on remplace le sulfhydrate d'ammoniaque par de l'acide sulfhydrique, l'isatine ne se borne pas à fixer 1 éq. d'hydrogène, elle échange encore 2 éq. d'oxygène pour 2 éq. de soufre, et l'on obtient une nouvelle substance, la *bisulfisathyde* $C^{16}H^{6}AzO^{2}S^{2}$. Celle-ci, traitée par une dissolution alcoolique de potasse, donne une liqueur rouge, de laquelle se déposent des cristaux incolores de *sulfisathyde* $C^{16}H^{6}AzO^{3}S$.

Si l'on chauffe, au contraire, la bisulfisathyde, avec une dissolution très-concentrée de potasse, on lui enlève les 2 éq. de soufre, et l'on obtient une liqueur rose, qui renferme, en dissolution, une substance rose, à laquelle on a trouvé la même composition élémentaire qu'à l'indigo blanc ; on lui a donné le nom d'*indine*.

ACTION DES VÉGÉTAUX SUR L'ATMOSPHÈRE.

§ 1702. C'est principalement dans l'air atmosphérique que les végétaux puisent les matériaux nécessaires à leur accroissement. Les diverses circonstances de ce phénomène sont encore mal connues ; nous allons dire ce que l'on en sait de plus précis.

Les végétaux dérivent, tous, d'une graine qui est le produit d'un végétal de même nature. La graine, à un état de dessiccation convenable, paraît se conserver indéfiniment, sans altération, si on la préserve de l'humidité et de l'attaque des insectes. Mais si on l'abandonne au contact de l'eau, et sous l'influence d'une température qui ne soit pas trop basse, elle ne tarde pas à se gonfler ; son enveloppe ligneuse se gerce, et il en sort, d'un côté des filaments, les *radicelles*, qui cherchent à pénétrer dans le sol ; de l'autre, une petite tige, le *germe*, qui prend une direction opposée, et tend à s'élever dans l'air. Ces premiers développements de la tige végétative s'exécutent aux dépens de la matière amylacée de la graine ; il s'y forme un précipité azoté, appelé *diastase* dans les céréales, et dont la propriété spéciale est de changer, rapidement, l'amidon en dextrine et en sucre, c'est-à-dire en principes solubles qui, sous l'influence d'actions encore inconnues, s'organisent de nouveau, et se transforment en cellulose, laquelle sert à la formation des premiers tissus cellulaires du germe et des radicelles. Pendant cette première période de la vie du végétal, il se dégage de l'acide car-

bonique; la présence de l'oxygène paraît essentielle, car les graines mouillées ne germent pas dans une atmosphère dépouillée de ce gaz. Les parties de la graine qui ont fourni la matière amylacée, les *cotylédons*, ont perdu alors leur consistance, et se flétrissent.

Arrivé au contact de l'air, le germe prend une couleur verte, et développe les premières feuilles. Les phénomènes d'assimilation changent alors complétement, et c'est principalement dans l'atmosphère, que le nouveau végétal va prendre les éléments nécessaires à son accroissement. Ses parties vertes, ses feuilles principalement, absorbent, sous l'influence de la lumière solaire, l'acide carbonique de l'air, s'assimilent le carbone, et rejettent l'oxygène dans l'atmosphère; elles s'emparent, en outre, d'une certaine quantité d'azote, qu'elles font servir à la formation des principes azotés qui lui sont essentiels. Quant à l'hydrogène, il est évidemment fourni par l'eau, qui provient, à la fois, de la vapeur répandue dans l'atmosphère et de l'humidité du sol. La plus grande partie de cette eau reste, à l'état d'eau, dans le végétal, et forme la *séve* qui sert à transporter, dans les diverses parties de la plante, les principes nutritifs, rendus solubles par des actions encore inconnues. Une autre partie de l'eau se décompose, très-probablement, sous l'influence des forces végétatives, en hydrogène qui s'assimile, et en oxygène qui se dégage avec celui qui provient de la décomposition, plus ou moins complète, de l'acide carbonique.

§ 1703. Dans cette théorie du développement végétal, nous avons admis que le sol ne joue qu'un rôle inerte, qu'il ne fournit que la base sur laquelle la plante se fixe, et peut puiser, par ses racines, la plus grande partie de l'eau nécessaire à la séve; mais l'expérience journalière du cultivateur prouve que son rôle est moins passif. On sait que lorsque le sol est dépouillé de matières organiques en décomposition, il a perdu toute sa fertilité; il ne donne naissance qu'à un petit nombre de plantes chétives, qui ont de la peine à traverser toutes les phases de la vie végétative. Pour lui rendre sa fertilité, il est nécessaire d'y enfouir de nouveaux détritus organiques, principalement des substances animales, connues sous le nom d'*engrais*. Les engrais fournissent aux racines des matières organiques, principalement des substances azotées, que le végétal s'assimile; ils apportent, en outre, des principes minéraux, solubles ou rendus solubles par les actions chimiques qui se développent dans le sol. Ces principes, que l'on retrouve dans la cendre du végétal, sont nécessaires à sa bonne constitution; lorsqu'ils manquent dans le sol, ou qu'ils s'y trouvent en quantité insuffisante, les plantes restent étiolées, prennent peu de développement et ne peuvent pas

former la charpente minérale qui paraît essentielle à certaines d'entre elles.

§ 1704. Voici quelques expériences à l'appui de cette théorie :

La décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux se démontre, d'une manière bien simple. Si l'on place dans une cloche, remplie en partie d'eau et en partie de gaz acide carbonique, des feuilles fraîches, et qu'on expose la cloche au soleil, l'acide carbonique disparaît, après quelque temps, et est remplacé par un volume un peu moindre d'oxygène. Comme l'acide carbonique renferme un volume d'oxygène égal au sien, on peut conclure de cette expérience que tout l'oxygène de l'acide carbonique n'est pas devenu libre. Il est très-probable que l'acide carbonique n'est que partiellement décomposé par le végétal, qu'il est, par exemple, ramené à l'état d'oxyde de carbone, lequel entre dans la constitution de nouvelles substances organiques, et que le reste de l'oxygène provient de la décomposition de l'eau. Si l'on engage une branche d'arbre dans une cloche de verre exposée au soleil, et dans laquelle on fait passer lentement un mélange, à proportions connues, d'air atmosphérique et d'acide carbonique, il est facile de reconnaître que le gaz qui sort de la cloche est presque entièrement dépouillé de son acide carbonique, lequel est remplacé par de l'oxygène.

Cette décomposition de l'acide carbonique, par les feuilles, n'a lieu que sous l'influence des rayons solaires, et de la lumière diffuse du jour; dans l'obscurité, ou sous l'influence de lumières artificielles, elles agissent d'une manière inverse. L'expérience démontre que, dans ce cas, elles dégagent de l'acide carbonique, et absorbent de l'oxygène; mais, si l'on compare les effets du jour à ceux de la nuit, on voit que les effets du jour l'emportent de beaucoup, et par conséquent que l'action résultante est celle qui a lieu sous l'influence des rayons solaires. Les parties du végétal qui ne possèdent pas le *parenchyme vert*, les racines principalement, se comportent avec l'air atmosphérique, même au soleil, comme les parties vertes dans l'obscurité : elles absorbent de l'oxygène, et dégagent de l'acide carbonique. Cette absorption d'oxygène paraît leur être essentielle, car un végétal périt promptement lorsque sa racine se trouve dans une atmosphère dépouillée de ce gaz.

L'expérience suivante permet d'observer très-nettement comment une plante s'accroît aux dépens des éléments de l'air atmosphérique. On sème un poids connu de graines, dans un sol formé par de la brique pilée ou du sable quartzeux, préalablement calcinés et lavés; on place ce sol factice sous une cloche disposée de façon

qu'on puisse facilement le maintenir à un état d humidité convenable, et modérer l'action du soleil; on fait traverser cette cloche par un courant d'air, auquel on peut ajouter 1 ou 2 centièmes de gaz acide carbonique pour favoriser le développement du végétal. Les graines ne tardent pas à germer, les plantes se développent, et parcourent les diverses phases de la vie végétative, sans jamais atteindre, cependant, le développement et la force qu'elles auraient acquises dans un sol fertile. On les enlève alors, et l'on détermine, exactement, par l'analyse chimique, la quantité absolue de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, qu'elles renferment. Il est clair que le sol n'a rien pu leur donner, puisqu'il est inaltérable, et ne renferme, en tous cas, ni carbone, ni azote; il faut donc, si elles n'ont pas emprunté leur carbone et leur azote à l'air, qu'elles ne contiennent que le carbone et l'azote qui existaient dans les graines. Or, il est facile d'analyser une portion de graine identique à celle qui a germé, et de déterminer, par le calcul, le contenu en carbone et en azote des graines qui ont végété. Si l'on compare cette quantité de carbone et d'azote à celle qu'on a trouvée dans les plantes, on reconnaît que cette dernière est beaucoup plus considérable. On est donc forcé d'admettre que la plante a pris du carbone et de l'azote dans l'atmosphère.

§ 1705. Nous avons vu (§ 95) que l'air atmosphérique ne renfermait que 4 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique; cette très-faible proportion d'acide carbonique suffit pour fournir le carbone qui s'accumule dans les végétaux qui recouvrent la terre. Mais cet acide carbonique de l'air, qui tend à disparaître par l'action végétative, se reproduit constamment, et est restitué à l'atmosphère, par la respiration des animaux, par la décomposition des végétaux, et par des réactions chimiques qui se passent à l'intérieur du globe. D'ailleurs, l'atmosphère terrestre a un volume considérable, et favorise l'absorption de l'acide carbonique par les plantes, en renouvelant constamment l'air qui les environne.

CHIMIE ANIMALE.

§ 1706. Il nous reste à parler des substances spéciales que l'on rencontre dans l'économie animale.

Le corps de chaque être animé peut être considéré comme un laboratoire où s'exécutent des réactions chimiques extrêmement nombreuses, la plupart très-complexes et encore peu connues, tant entre les substances qui constituent déjà l'être, que sur les substances nouvelles, ingérées comme aliments. Il est impossible de décider, dans l'état actuel de nos connaissances, si toutes ces actions sont dues, *uniquement*, à des forces de même nature que celles qui déterminent les métamorphoses chimiques que nous réalisons dans nos laboratoires, ou si cette cause, inconnue et indéfinissable, que l'on appelle *vie*, y introduit des forces spéciales *. En admettant même que l'on parvienne à expliquer, sans avoir recours à d'autres agents que les forces chimiques ordinaires, toutes les modifications chimiques que subissent les substances dans l'économie végétale ou animale, on serait encore obligé d'admettre l'existence d'actions toutes spéciales, et pour ainsi dire *intelligentes*, pour expliquer les formes si variées, et cependant si nettement définies, que prend la matière solide pour constituer les divers organes; formes si différentes de celles qu'adopte la matière lorsqu'elle obéit aux simples attractions moléculaires, en dehors de l'organisme. Une seule et même substance peut prendre, par l'action des forces vitales, les formes organiques les plus variées, et des états d'agrégation divers, lesquels, souvent, modifient ses propriétés apparentes à tel point qu'on est d'abord porté à en faire autant de substances distinctes. Le voyage des matières dans l'économie est dirigé par des mécanismes, ordinairement difficiles à définir, agissant d'une manière instinctive, et qui font passer ces matières, successivement, dans les vaisseaux où elles s'élaborent pour devenir propres à remplir les fonctions spéciales qui leur sont assignées dans l'organisme.

L'étude des modifications que la matière éprouve dans l'économie végétale et animale, présente donc des difficultés bien autrement grandes que celle des phénomènes chimiques que nous opérons dans nos laboratoires. Elles ont lieu entre des substances, en général de composition très-complexe, d'une mobilité extrême, et diffi-

* Nous employons ici le mot *forces*, parce qu'il est généralement employé dans cette circonstance, mais il ne faut pas perdre de vue, qu'il ne satisfait aucunement à la définition qu'on en donne en mécanique. Il n'exprime réellement que la cause efficiente et inconnue d'effets complexes, dont l'analyse exacte est encore impossible aujourd'hui.

ciles à définir par les caractères que nous avons adoptés pour les substances minérales. A chaque pas, on rencontre ces actions mystérieuses, par lesquelles de très-petites quantités de certaines matières, de nature encore problématique, déterminent, sans que leurs éléments chimiques paraissent intervenir, des réactions entre des quantités incomparablement plus considérables d'autres substances; phénomènes dont nous avons déjà vu plusieurs exemples, et pour l'explication desquels les chimistes se tirent ordinairement d'affaire, en disant que ce sont des *phénomènes de contact*, ou des *fermentations*.

D'autres circonstances augmentent encore les difficultés de cette étude. Les modifications que les matières éprouvent dans l'économie végétale et animale, ont lieu, successivement, et dans des appareils spéciaux, qu'il est impossible de détacher de l'être organisé pour étudier les réactions qui se passent dans chacun d'eux, sans changer complétement les conditions où elles ont lieu dans l'être animé. Enfin, nous étudions les réactions chimiques de nos laboratoires dans des vases inattaquables qui n'interviennent pas dans le phénomène; les choses se passent tout autrement dans les êtres organisés; les réactions chimiques s'y effectuent dans des vaisseaux dont la matière participe, le plus souvent, elle-même, à la réaction, et rend ainsi les phénomènes incomparablement plus complexes.

Nous nous sommes bornés à étudier les substances des végétaux, hors de l'influence de la vie végétative. Nous n'avons pas abordé l'étude des modifications qu'elles subissent dans la plante; nous n'aurions pu indiquer que des notions vagues et incertaines. Nos connaissances sur les modifications que les substances éprouvent dans l'économie animale, ne sont pas beaucoup plus précises, et, pour ne rien avancer de hasardé, nous devrions rester dans la même réserve, et ne décrire que les propriétés de ces substances lorsqu'elles ne sont plus sous l'influence de la vie. Mais la question présente, ici, un intérêt beaucoup plus grand, par sa liaison intime avec les sciences médicales, pour lesquelles la connaissance des réactions chimiques qui s'effectuent dans l'homme, à l'état de santé ou de maladie, est de la plus haute importance, soit parce qu'elle fournit des diagnostics précieux, soit parce qu'elle peut faire découvrir le traitement qu'il convient d'administrer dans les divers cas pathologiques.

Nous décrirons donc les substances constitutives des animaux, les plus importantes et les mieux connues, avec les propriétés que nous leur reconnaissons quand elles ne sont plus sous l'influence de la vie; nous chercherons ensuite à donner une idée de ce qui est

le plus généralement admis aujourd'hui sur les phénomènes chimiques qui se passent dans l'économie.

SUBSTANCES CONSTITUTIVES, SOLIDES, DES ANIMAUX.

§ 1707. Nous commencerons par étudier les substances solides qui constituent les divers organes des animaux, et forment, pour ainsi dire, le laboratoire et les appareils dans lesquels se passent les grands phénomènes chimiques de la vie. Nous y distinguerons : les os, les dents, les cartilages, la matière cornée, la peau et les diverses membranes, la chair musculaire, les substances grasses, et la matière cérébrale.

§ 1708. **Os.** — Les os forment la charpente, ou ce qu'on appelle le *squelette* des animaux vertébrés. Ils sont composés d'une partie organique, la *matière cartilagineuse*, et de substances terreuses, consistant principalement en carbonate et phosphate de chaux, et formant, chez les mammifères, environ les $\frac{2}{3}$ du poids de l'os. Les os sont revêtus, à l'extérieur, d'une membrane fibreuse, le *périoste*, qui contient les vaisseaux sanguins extérieurs qui se distribuent dans l'os, et y amènent les matières aux dépens desquelles l'os se développe. A l'intérieur, se trouve une autre membrane, appelée *médullaire*, qui reçoit également des vaisseaux sanguins.

Lorsqu'on abandonne, pendant plusieurs jours, un os, suspendu au milieu d'une dissolution faible d'acide chlorhydrique, les sels terreux se dissolvent, et il ne reste que le cartilage, conservant exactement la forme de l'os, mais présentant une matière molle et translucide. Il est nécessaire de renouveler plusieurs fois la liqueur acide, et de laver, à la fin, le cartilage avec de l'eau pure jusqu'à ce que celui-ci ne prenne pas de réaction acide. Par la dessiccation, la matière cartilagineuse perd, en partie, sa translucidité et devient cassante. L'éther en sépare une petite quantité de matière grasse.

Le cartilage ne se dissout pas dans l'eau froide, mais il finit par se dissoudre entièrement dans l'eau bouillante et se transforme en une substance appelée vulgairement *gélatine*. Nous donnerons ici la composition moyenne des os de l'homme adulte, et du bœuf, à l'état de santé.

	Os de l'homme.	Os du bœuf.
Matière organique	33,30	33,30
Sous-phosphate de chaux avec une petite quantité de fluorure de calcium	53,04	57,35
Carbonate de chaux	11,30	3,85
Phosphate de magnésie	1,16	2,05
Soude et chlorure de sodium	1,20	3,45
	100,00	100,00

Les os des autres mammifères et ceux des oiseaux présentent une composition analogue. Chez les poissons, les proportions des substances organiques et terreuses varient considérablement; on peut les diviser en *poissons osseux*, dont les os ou arêtes, contiennent beaucoup de sels calcaires, et *poissons cartilagineux* qui sont presque entièrement dépourvus de ces sels. La matière cartilagineuse est toujours en proportion plus considérable dans les os des poissons que dans ceux des autres animaux vertébrés; aussi les premiers sont-ils beaucoup plus flexibles.

§ 1709. **Dents.** — La composition des dents des mammifères ne diffère pas beaucoup de celle des os; on peut en juger par les analyses suivantes :

	Dent d'homme.	Dent de bœuf.
Matière cartilagineuse	28,0	31,0
Phosphate de chaux avec fluorure de calcium.	64,3	63,1
Carbonate de chaux..........................	5,3	1,4
Phosphate de magnésie.......................	1,0	2,1
Soude avec un peu de chlorure de sodium..	1,4	2,4
	100,0	100,0

La partie de la dent qui excède la gencive est recouverte d'un émail blanc, fort dur, et presque entièrement composé de phosphate de chaux, de carbonate de chaux, et d'une petite quantité de fluorure de calcium. On a trouvé, en effet, dans l'émail des dents de l'homme, environ 90,0 de phosphates calcaire et magnésien, et 8,0 de carbonate de chaux.

§ 1710. **Cartilages.** — On donne le nom de *cartilage* à un tissu sec et élastique, ne contenant que quelques centièmes de sels terreux, et très-répandu dans l'économie animale; tantôt il sert à réunir les extrémités de deux os qui doivent se mouvoir l'un par rapport à l'autre; tantôt il prolonge les os, ceux des côtes, par exemple, en leur donnant l'élasticité convenable à leurs fonctions; tantôt enfin, il forme la partie solide de certains organes, tels que le nez, l'oreille, la trachée-artère, etc., etc. Les cartilages ne semblent pas être tous de la même nature chimique; les uns paraissent identiques avec la matière cartilagineuse des os, et se transforment, par l'action de l'eau bouillante, en gélatine; les autres, tels que les cartilages du nez et de l'oreille, ne subissent pas cette transformation. Les cartilages sont caractérisés par des corpuscules, de forme particulière, appelés *corpuscules cartilagineux*.

§ 1711. **Matière cornée.** — Les cornes, les ongles, les griffes et les sabots des animaux sont formés de substances douées de pro-

priétés très-semblables, et qui, jusqu'ici sont regardées comme identiques; on les désigne par le nom général de *matière cornée*. Elles sont insolubles dans l'eau et se ramollissent dans l'eau bouillante. On a trouvé à la matière cornée la composition suivante :

	Cornes de vaches.	Cornes de buffle.	Ongles de l'homme.
Carbone	50,8	51,4	51,1
Hydrogène	6,8	6,8	6,8
Oxygène	23,5	24,4	25,2
Soufre	2,6		
Azote	16,3	17,4	16,9
	100,0	100,0	100,0

§ 1712. **Cheveux, poils, plumes, écailles.** — Les cheveux de l'homme, et les poils des animaux, sont composés d'une matière organique qui ne paraît pas différer essentiellement de la matière cornée, par sa composition chimique et par la manière dont elle se comporte avec les réactifs. Ils renferment des substances grasses. ordinairement colorées, dont ils reçoivent probablement leurs diverses couleurs. La matière qui forme les plumes des oiseaux se rapproche aussi beaucoup de la matière cornée ; il en est de même des écailles des reptiles. A défaut d'expériences précises, on admet l'identité de toutes ces matières.

La composition des écailles de poisson se rapproche, au contraire, de celle des os, car elles renferment de 40 à 50 pour 100 de phosphate calcaire, de 3 à 10 pour 100 de carbonate de chaux, et de 40 à 55 de matière organique.

§ 1713. **Peau et membranes.** — On distingue dans la peau des animaux trois parties principales : 1° la peau proprement dite, ou *derme*, qui enveloppe immédiatement les muscles et les os; 2° le *corps papillaire*, formé par un tissu mince, extrêmement sensible, traversé de petits vaisseaux et de nerfs; c'est dans cette partie que résident les matières qui colorent d'une manière différente les hommes des diverses contrées du globe; 3° l'enveloppe extérieure, ou *épiderme*, simple pellicule, très-mince, mais très-résistante, parsemée d'une foule de petits trous, dont les uns laissent passer les poils, d'autres donnent issue aux liquides de la transpiration, et d'autres, par lesquels exsudent les matières grasses. La peau, molle et flexible quand elle est imbibée d'eau, devient dure et coriace par la dessiccation. Plongée dans une dissolution de tannin, elle se combine avec ce corps, sans se désagréger, et devient imputrescible; c'est ce que l'on appelle le *tannage des peaux*. Bouillie avec l'eau,

elle finit par se dissoudre complétement à l'état d'une matière gélatineuse, appelée vulgairement *colle forte*. La même transformation n'a pas lieu pour les membranes muqueuses qui paraissent formées par des substances différentes de celles qui constituent la peau.

§ 1714. **Chair musculaire.** — La viande, ou la chair, est la réunion de divers organes, appelés *muscles*, et dont chacun est formé par un assemblage de fibres rapprochées en faisceaux. Au milieu de ce tissu, serpentent une multitude de nerfs et de canaux dans lesquels circulent des liquides très-variés. La chair musculaire est donc, nécessairement, un assemblage très-complexe. On a donné le nom de *fibrine* à la substance qui constitue tous ces filets musculaires. La fibrine est incolore par elle-même; la chair doit sa couleur rouge au sang qui remplit une infinité de petits vaisseaux capillaires, distribués dans toute sa masse.

100 parties de chair de bœuf se réduisent, par la dessiccation à 25 parties; après l'incinération, il reste environ $1\frac{1}{2}$ partie de sels, composés principalement de phosphates de potasse, de soude, de chaux, et d'une petite quantité de chlorures alcalins.

Si l'on épuise, par de l'eau froide, de la chair de bœuf, hachée très-fin, on en dissout environ 6 centièmes, dont la moitié se compose d'albumine, et d'autres matières du sang coagulables par la chaleur. Si donc, on porte la liqueur à l'ébullition, il ne reste en dissolution que 3 centièmes de matière, composée des sels alcalins solubles, d'une substance cristallisable azotée, appelée *créatine* (de κρέας, viande) et de sels formés par un acide organique particulier, l'*acide inosique*. Si l'on traite, au contraire, la viande par l'eau chaude, les matières albuminoïdes se coagulent immédiatement; il se dissout les mêmes matières que dans l'eau froide, mais si l'ébullition est prolongée, il se dissout, en outre, une petite quantité de gélatine, comme quand on fait le pot-au-feu. Une partie de la graisse s'écoule également de ses cellules, et vient à la surface du liquide.

La chair musculaire donne de la leucine (§ 1321) quand on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.

§ 1715. *Fibrine.* — Il est difficile de séparer la fibrine de la chair musculaire, parce qu'elle s'y trouve intimement mêlée à d'autres matières qui se comportent d'une manière très-analogue avec les agents chimiques.

On l'extrait ordinairement du sang; il suffit de battre, avec des verges, le sang récemment extrait de la veine, pour que la fibrine se coagule et s'attache aux verges, sous forme de longs filaments incolores. On lave ces filaments à grande eau, pour en détacher les autres principes solubles ou insolubles du sang; puis, après les avoir

desséchés, on les traite par l'alcool et par l'éther, qui enlèvent les matières grasses. La fibrine est ensuite lavée par une dissolution très-étendue d'acide chlorhydrique, et enfin, par l'eau distillée.

La fibrine est une matière blanche, sans saveur, ni odeur; complétement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle prend, par la dessiccation, une consistance cornée. Préparée comme nous venons de le dire, elle laisse de 2 à 3 pour 100 de cendres, composées principalement de phosphates calcaire et magnésien. Une longue ébullition avec l'eau l'altère et en dissout une partie. Abandonnée dans l'eau, au contact de l'air, la fibrine ne tarde pas à entrer en putréfaction, mais elle se conserve indéfiniment dans l'alcool. Les acides la transforment en une masse gélatineuse, insoluble dans les liqueurs acides, mais soluble dans l'eau pure. Elle se dissout facilement dans les lessives alcalines, même étendues; si l'on sature la dissolution par un acide, il se forme un précipité, mais que l'on ne peut pas considérer comme la fibrine primitive.

D'après les analyses qui méritent le plus de confiance, la fibrine renfermerait

Carbone	62,78
Hydrogène	6,96
Azote	16,78
Oxygène	13,48
	100,00

§ 1716. *Substances albuminoïdes.* — Nous ne reviendrons pas ici sur les substances albuminoïdes qui ont été décrites avec les détails suffisants (§ 1321), à l'occasion des principes constitutifs des végétaux. On admet leur identité dans les deux règnes, bien qu'elle soit encore loin d'être démontrée.

§ 1717. *Créatine*, $C^8H^9Az^3O^4$. — Pour préparer la créatine, on traite de la viande, hachée très-fin, avec un poids égal d'eau froide; dans un sac de toile, et on se sert du liquide exprimé pour traiter une nouvelle quantité de viande. On chauffe ensuite ce liquide à 100° au bain-marie, pour coaguler les matières albumineuses, et on l'évapore après filtration, en séparant les nouveaux dépôts qui se forment. Lorsque la liqueur est réduite par l'évaporation au $\frac{1}{2}$ de son volume, on verse de l'eau de baryte, qui fournit un précipité de divers phosphates et sulfates, que l'on sépare. On continue l'évaporation jusqu'à ce que le liquide soit réduit au $\frac{1}{20}$ de son volume primitif, puis on l'abandonne à l'évaporation spontanée, dans un endroit chaud; il s'y développe alors des aiguilles cristallines de créatine, qu'on lave à l'eau froide et à l'alcool, et qu'on redissout

dans l'eau bouillante, qui, en refroidissant, les abandonne à l'état de pureté.

Les viandes maigres sont celles qui conviennent le mieux pour cette préparation ; celles de volaille et de martre donnent la plus grande proportion de créatine : 100 kil. de viande de bœuf donnent 62 gr. de créatine ; 100 kil. de viande de cheval en ont fourni 72 gr.

La créatine est une substance neutre, incolore et inodore ; elle se dissout dans 75 parties d'eau froide, et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante ; par le refroidissement, elle se sépare de sa dissolution aqueuse, saturée, sous forme de cristaux prismatiques qui perdent 18 pour 100 d'eau par la dessiccation à 100°. Elle se dissout dans 90 parties d'alcool absolu. La créatine cristallisée a pour formule $C^8H^9Az^3O^4+2HO$.

La créatine n'est pas altérée par les acides très-étendus, mais les acides concentrés lui enlèvent 4 éq. d'eau, et la changent en une substance $C^8H^7Az^3O^2$, la *créatinine*, qui est un véritable alcali organique, ayant une r action alcaline très-forte, comparable à celle de l'ammoniaque, et formant, avec tous les acides, des sels cristallisables.

La créatine se dissout aussi, sans altération, dans les lessives alcalines très-étendues : mais les alcalis concentrés la décomposent ; il se forme de l'ammoniaque qui se dégage, de l'acide carbonique qui se combine avec l'alcali, et une nouvelle base organique, la *sarcosine* $C^6H^7AzO^4$. On produit ordinairement cette décomposition en faisant bouillir la créatine avec une dissolution concentrée de baryte. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^8H^{11}Az^3O^6+2BaO+2HO=C^6H^7AzO^4+2AzH^3+2(BaO.CO^2).$$

La sarcosine cristallise en prismes droits, à base rhombe ; elle n'exerce pas d'action sur les réactifs colorés, mais elle forme, avec plusieurs acides, des sels cristallisables. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

§ 1718. *Acide inosique*, $C^{10}H^6Az^2O^{10}.HO$. — Cet acide reste dans les eaux mères qui ont laissé déposer la créatine ; il est extrêmement soluble dans l'eau ; mais, si l'on ajoute de l'alcool, la liqueur devient laiteuse, et, au bout de quelques jours, il s'y développe des petits cristaux jaunâtres d'inosate de potasse, ou de baryte si cette dernière base a été employée à la préparation de la créatine. On redissout ces cristaux dans l'eau bouillante, on ajoute du chlorure de baryum, et, par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'inosate de baryte, qu'il convient de purifier par plusieurs cristallisations. Ce sel a pour formule $BaO.C^{10}H^6Az^2O^{10}+7HO$. En le décomposant par l'acide sulfurique, on obtient l'acide inosique libre, qui

ne cristallise dans une dissolution aqueuse que si l'on y verse de l'alcool. La formule de l'inosate d'argent est $AgO.C^{10}H^{6}Az^{2}O^{10}$.

Les eaux mères qui ont laissé déposer la créatine et l'inosate de baryte, abandonnent, quand on les étend d'une plus grande quantité d'alcool, des cristaux d'une substance blanche, à laquelle on a donné le nom *d'inosite*, et qui, par sa composition, $C^{12}H^{12}O^{12},4HO$, se rapproche des sucres; mais cette substance ne fermente pas par la levure de bière.

§ 1719. **Matières gélatineuses.** — Nous avons vu que la peau, la matière cartilagineuse des os, les cartilages proprement dits, bouillis avec de l'eau, finissaient par se dissoudre complétement, en donnant des liqueurs visqueuses qui, en refroidissant, se prenaient en gelée. On a cru longtemps que les substances formées dans cette circonstance étaient identiques, et on leur donnait le nom unique de *gélatine*. On admet aujourd'hui qu'il y en a deux : l'une qui est produite par la peau, les membranes intestinales, les tendons, et qui a conservé le nom de *gélatine;* l'autre, appelée *chondrine*, et qui est fournie par la matière cartilagineuse.

Ces deux substances diffèrent l'une de l'autre par leur composition, et par quelques réactions chimiques; car les dissolutions de chondrine sont précipitées par le sulfate d'alumine, l'alun, le sulfate de fer, qui ne troublent pas la dissolution de gélatine. On donne à la chondrine la formule $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14}$, et à la gélatine la formule $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$; mais ces formules sont tres-incertaines, car on n'a aucun moyen de constater la pureté des substances, et on n'a pu en déterminer les équivalents, parce qu'on n'en connaît, avec certitude, aucune combinaison définie. Quant aux applications de ces deux substances, on ne fait aucune distinction entre elles, et on les confond ordinairement sous les noms de gélatine et de colle forte.

La gélatine est incolore et transparente lorsqu'elle est pure; celle qu'on trouve dans le commerce, sous le nom de *colle de poisson*, est dans ce cas. Soumise à l'action de la chaleur, elle fond et se prend, par refroidissement, en une masse remarquablement cohérente. L'eau froide ne fait que la ramollir et la gonfler, sans la dissoudre; mais l'eau bouillante la dissout, et forme une liqueur visqueuse qui se prend en une gelée plus ou moins consistante. L'alcool précipite la gélatine de sa dissolution aqueuse. Une ébullition prolongée avec l'eau altère la gélatine, et celle-ci ne se prend plus alors en gelée. Nous avons déjà dit (§ 1505) que le tannin précipite complétement la gélatine de ses dissolutions.

§ 1720. La colle forte se prépare dans les fabriques avec les rognures de cuir, les tendons, les cornes et les sabots des animaux.

Les matières animales, facilement putrescibles, qui ne peuvent pas être employées immédiatement, sont plongées pendant 15 à 20 jours dans un lait de chaux, puis séchées à l'air ; on évite ainsi leur fermentation. Plus tard, quand on veut les utiliser, on les laisse digérer pendant quelque temps dans l'eau, qui les fait gonfler, et qui leur enlève la chaux.

Les matières animales destinées à la fabrication de la colle sont placées dans des chaudières avec de l'eau, portée rapidement à l'ébullition ; on brasse, de temps en temps, afin d'obtenir des dissolutions homogènes, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'une petite portion de liqueur, puisée dans la chaudière, et refroidie, se prenne en masse. On décante alors le liquide dans une seconde chaudière, maintenue à une température voisine de 100°, afin que le liquide ne devienne pas trop visqueux avant d'avoir laissé déposer les matières qu'il tient en suspension, et, quelques heures après, on le verse dans des moules de bois de sapin, où on le laisse refroidir. Lorsque la colle est prise, ce qui a lieu ordinairement après 15 ou 18 heures, on porte les moules dans un séchoir, très-aéré et non chauffé ; on détache, à l'aide d'un couteau flexible et mouillé, la colle, le long des parois des moules ; puis, renversant ceux-ci sur une table également mouillée, on en sort le pain de gélatine. On le coupe immédiatement, à l'aide d'un fil de laiton, en plaques minces que l'on étend sur des filets, où elles achèvent de se dessécher ; elles prennent ainsi ordinairement les empreintes des filets, qui restent parfaitement visibles sur la colle desséchée. Le résidu resté dans la chaudière, traité de nouveau par l'eau bouillante, peut donner une nouvelle quantité de colle.

§ 1721. On extrait la gélatine des os par deux procédés différents. Par le premier, on soumet les os à l'action de la vapeur d'eau, sous haute pression, dans une marmite de Papin ; la gélatine se dissout, en grande partie dans l'eau, mais il en reste dans les os une proportion assez notable pour que ceux-ci puissent encore être utilisés à la préparation du noir animal. Si l'on veut préparer ainsi de la gélatine alimentaire, il ne faut pas élever la température au-dessus de 106 ou 108°, et n'employer que des os de bœuf ; car les os de mouton et de cochon donnent à la gélatine une saveur et une odeur désagréables.

Par le second procédé, qui donne plus de gélatine que le précédent, on écrase les os entre des cylindres, et on les fait bouillir, pendant quelque temps, avec de l'eau, pour en extraire la graisse, que l'on sépare. On les fait ensuite digérer, pendant 24 heures, avec une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, qui dissout les

sels calcaires. On emploie, à cet effet, un poids d'acide chlorhydrique à 22°, égal à celui des os, mais que l'on fait agir en plusieurs fois. Les os, privés de leurs sels calcaires, sont lavés à grande eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides; on les porte ensuite dans une chaudière en fonte, où on les fait bouillir avec de l'eau. Il ne faut employer que la proportion d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution de gélatine qui se prenne par le refroidissement, et faire agir cette eau en 3 fois, car on a reconnu que la dissolution de gélatine s'altérait par une ébullition trop prolongée. On achève ensuite la fabrication comme pour la colle de peau.

La colle de poisson, ou *ichthyocolle*, se prépare avec la vessie natatoire de l'esturgeon, que l'on fait simplement sécher; elle est principalement employée pour le collage des vins, mais elle peut être remplacée, pour cet usage, par la gélatine, très-pure, que l'on prépare aujourd'hui avec les os. La colle de poisson se ramollit dans l'eau froide, et se dissout facilement quand on élève la température. Versée dans une liqueur qui renferme un peu d'acide, cette dissolution se coagule, et ses filaments entraînent, comme dans un filet, les matières mucilagineuses qui existent dans la liqueur.

La colle à bouche, avec laquelle on colle le papier, se prépare avec une dissolution concentrée de gélatine, à laquelle on ajoute un peu de sucre et de gomme arabique; on fait bouillir, pour dissoudre complétement la gélatine, et l'on verse la liqueur dans des petits moules en papier huilé, où elle se solidifie.

§ 1722. *Sucre de gélatine*, ou *glycocolle*, $C^4H^5AzO^4$. — L'acide sulfurique fait subir à la gélatine une transformation très-remarquable; il la change en une matière cristallisable, de saveur sucrée, et qui joue le rôle d'un alcaloïde faible; on a donné à cette substance le nom de *glycocolle*, mais on lui donne souvent aussi le nom impropre de *sucre de gélatine*. Pour la préparer, on fait digérer, pendant 24 heures, 1 partie de gélatine avec 2 parties d'acide sulfurique concentré; on y ajoute 10 parties d'eau, et l'on fait bouillir pendant 5 heures. La liqueur, saturée par la craie, puis évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, à la longue, des cristaux de glycocolle. Cette formation de cristaux se fait très-lentement, car elle n'est souvent pas complète au bout d'un mois. Les dissolutions alcalines bouillantes font subir à la gélatine la même transformation; il se dégage alors de l'ammoniaque.

Mais le meilleur procédé pour préparer la glycocolle pure consiste à faire bouillir, avec 4 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, un acide particulier qui se trouve dans l'urine des herbivores, et que nous étudierons bientôt sous le nom d'*acide hippu-*

rique. L'acide hippurique $C^{18}H^{8}AzO^{5}.HO$ se dédouble alors en acide benzoïque $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$, qui se dépose presque complétement par le refroidissement de la liqueur, et en glycocolle $C^{4}H^{5}AzO^{4}$ qui reste en dissolution. à l'état de combinaison avec l'acide chlorhydrique. On l'évapore à siccité, au bain-marie, et l'on purifie le chlorhydrate de glycocolle par plusieurs cristallisations dans l'eau. On sursature par de l'ammoniaque, et l'on reprend par l'alcool très-concentré, qui précipite la glycocolle sous forme de petits cristaux. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5}.HO + 2HO = C^{14}H^{5}O^{3}.HO + C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

La glycocolle est une substance blanche, douée d'une saveur sucrée, mais elle ne fermente pas ; elle est soluble dans l'eau, et à peu près insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther; elle forme, avec la plupart des acides, des combinaisons cristallisables, mais elle n'exerce pas de réaction sur le tournesol rouge. Elle se combine également avec la potasse, et avec plusieurs oxydes métalliques.

§ 1723. **Matières grasses.**—Nous ne reviendrons pas ici sur les matières grasses qui existent dans les animaux; elles sont identiques avec celles qui se trouvent dans les végétaux et que nous avons décrites d'une manière détaillée (§ 1649 et suivants).

§ 1724. **Matière cérébrale.**— La matière cérébrale se compose essentiellement :

1° D'un acide gras solide, renfermant du phosphore, et que l'on a nommé *acide cérébrique;*

2° D'un acide gras liquide, contenant également du phosphore, l'*acide oléophosphorique ;*

3° D'une matière grasse particulière, la *cholestérine*, dont nous parlerons à l'occasion de la bile ;

4° De petites quantités de substances grasses ordinaires, stéarine, margarine et oléine.

L'acide cérébrique est une substance blanche, que l'on peut obtenir en grains cristallins ; il se dissout facilement dans l'alcool, et dans l'éther bouillant; mais l'éther refroidi n'en retient qu'une très-petite quantité. Il fond par la chaleur, et se décompose très-facilement. Il se combine avec les bases, mais ne forme pas de sels cristallisables. D'après l'analyse qui en a été faite, il renfermerait

Carbone.................	66,7
Hydrogène................	10,6
Azote....................	2,3
Phosphore................	0,9
Oxygène.................	19,5
	100,0

mais il est difficile de décider si l'on a opéré sur une substance simple.

L'acide oléophosphorique est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid ; mais très-soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il se combine avec les bases, mais ne donne pas de sels cristallisables. Au contact de l'eau, il se décompose spontanément en acide phosphorique qui se dissout, et en une substance huileuse analogue, ou peut-être identique, à l'oléine.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES QUI SE PASSENT DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE.

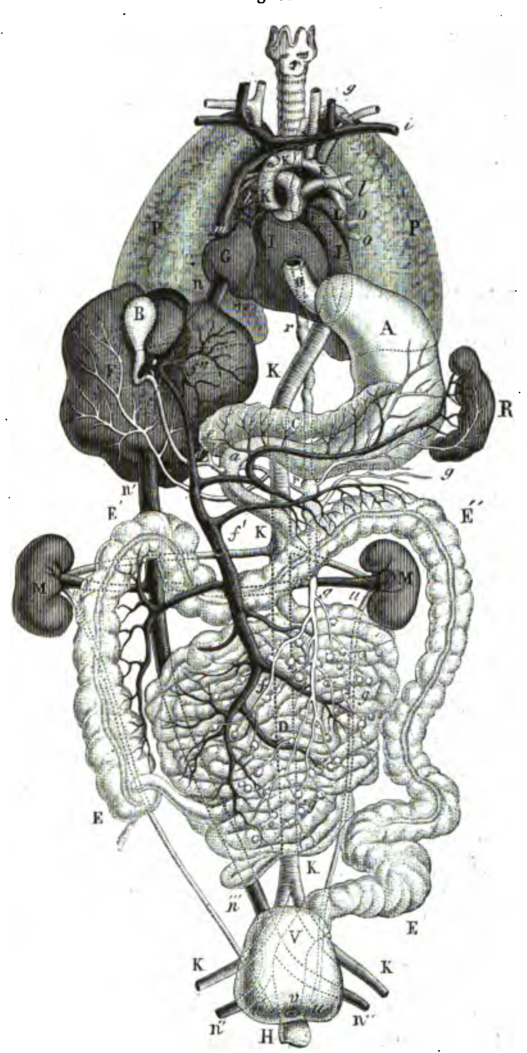
§ 1725. Les matières que nous venons d'énumérer forment le laboratoire et les appareils dans lesquels se passent toutes les réactions chimiques de l'économie ; mais il est important de remarquer que ces matières ne jouent pas un rôle inerte ou seulement de forme : non-seulement elles prennent, sous l'influence du système nerveux, les figures et les mouvements nécessaires pour opérer la circulation des liquides, mais encore elles interviennent dans les réactions chimiques, en se dissolvant et en se renouvelant sans cesse. Nous donnerons le nom général de *nutrition* à l'ensemble des phénomènes chimiques que subissent, successivement, les matières alimentaires depuis le moment où elles sont ingérées dans la bouche jusqu'au moment où, après avoir suivi toute la circulation générale, elles sont rejetées à l'état gazeux, avec l'air expiré par la bouche, ou, à l'état de matières solides ou liquides, dans l'urine et dans les excréments.

Les phénomènes de la nutrition, en prenant l'ingestion de l'aliment pour point de départ, se succèdent et s'enchaînent dans l'ordre suivant :

1° Digestion,
2° Respiration,
3° Circulation,
4° Excrétions.

§ 1726. Nous allons donner une idée des divers appareils dans lesquels les phénomènes successifs se produisent, en décrivant les liquides, provenant également, en dernière analyse, de la décomposition des matières alimentaires, et auxquels les physiologistes attribuent les principales modifications que ces matières éprouvent dans l'économie. Pour rendre notre exposition plus claire, nous avons

Fig. 686.



figuré (fig. 686), les divers organes et les appareils de circulation où les phénomènes chimiques s'accomplissent chez l'homme : nous avons cherché à leur conserver, à peu près, leurs formes réelles mais il nous a été impossible de les laisser dans les positions respectives qu'ils occupent dans le corps, où ils sont enchevêtrés et se recouvrent les uns les autres. Nous avons supposé que ces divers organes, tout en conservant leurs communications naturelles, avaient été séparés du corps et étalés sur une table, de manière à isoler les diverses parties dont nous avons à faire une mention spéciale.

Digestion.

§ 1727. La digestion a pour but de modifier, de désagréger, et de dissoudre les matières alimentaires, pour les faire passer, ensuite dans la circulation générale.

Les différents actes de la fonction digestive sont les suivants:

Dans la bouche, attrition de l'aliment avec les *dents* ; son imbibition par la *salive*, et sa déglutition, ou son transport de la bouche dans l'estomac A, en passant par l'œsophage O. Le rôle de la salive est principalement physique, elle favorise la mastication et la déglutition des matières alimentaires. Cependant la salive peut encore agir chimiquement, en opérant la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose ; mais cette dernière action est probablement très-restreinte parce que les aliments se trouvent plus tard en contact prolongé avec plusieurs autres sucs qui opèrent la même transformation.

Arrivés dans l'estomac A, les aliments sont soumis à l'action d'un suc spécial, le *suc gastrique*, sécrété par les parois de l'estomac et qui y est fourni par des vaisseaux particuliers, appartenant à la circulation sanguine. Le suc gastrique ne modifie, ne dissout, en un mot, ne *digère*, que les principes alimentaires azotés, tels que l'albumine, la fibrine, la caséine...; il n'altère, en aucune façon, les matières grasses, et il n'opère que l'hydratation des matières amylacées.

Quand les aliments ont séjourné, pendant quelque temps, dans l'estomac A, ils en sortent imprégnés du suc gastrique acide, et passent dans le *duodénum a*, où ils rencontrent d'abord la bile qui est amenée de la *vésicule biliaire* B et du foie F, par le conduit *cd*, appelé *cholédoque*. L'action de la bile sur les aliments n'est pas encore bien connue; quelques physiologistes pensent, même, qu'elle ne joue aucun rôle dans les phénomènes digestifs, et ne la considèrent que comme un *fluide excrémentitiel*.

§ 1728. Toujours dans le duodénum, les aliments sont arrosés, en même temps que par la bile, par le *suc pancréatique* qui se dé-

verse dans le duodénum par le *conduit pancréatique*, *e*. Ce suc est élaboré par un organe particulier, le *pancréas*, C, qui y emploie des liquides provenant de la circulation sanguine, lesquels lui sont amenés par des vaisseaux particuliers. Le suc pancréatique agit, *instantanément*, sur les matières alimentaires non azotées; il transforme la fécule en glucose, émulsionne les matières grasses, et les rend absorbables.

§ 1729. Du duodénum, les matières alimentaires, modifiées par l'influence successive du suc gastrique, de la bile et du suc pancréatique, passent dans l'*intestin grêle* D, D,... composé d'un tuyau, à développement considérable, qui s'étend depuis le duodénum *a*, jusqu'au *cœcum* E, lequel communique lui-même avec le gros intestin EE'E''E'''. C'est sur les parois, extrêmement étendues, de l'intestin grêle que s'opèrent principalement l'absorption des matières alimentaires digérées, et leur passage dans la circulation sanguine. Les matières alimentaires qui arrivent dans l'intestin à l'état absorbable, sont de deux espèces : 1° les matières azotées, mises en dissolution par le suc gastrique, et les matières amylacées, transformées en dextrine et en sucre par l'action de la salive et du suc pancréatique; 2° les matières grasses qui ont été émulsionnées, mais non dissoutes, par le suc pancréatique.

Pour chacun de ces états particuliers des matières alimentaires absorbables, il existe un système spécial de vaisseaux absorbants, embranchés sur l'intestin grêle : 1° le système de la *veine porte fff'* qui absorbe les matières azotées et sucrées, et les amène, en même temps que le sang veineux des intestins et de la rate R, dans le foie F, où elles se répandent pour subir des modifications particulières, et passer de là dans l'*oreillette droite* G du cœur ; 2° le système des *vaisseaux chylifères g*, *g*, *g*, qui n'absorbe que les matières grasses émulsionnées, et les conduit dans la *veine sous-clavière gauche i i*, pour passer ensuite directement dans l'oreillette droite G du cœur, sans traverser le foie. C'est dans l'intestin grêle que s'opère le départ entre les matières alimentaires *digérées*, qui seront *absorbées* par l'organisme, et qu'on appelle, à cause de cela, *matières accrémentitielles*, et celles qui, restées intactes, ou n'ayant été qu'insuffisamment modifiées par les fluides digestifs, doivent être rejetées au dehors; ce sont les *matières excrémentitielles* ou *fèces*.

§ 1730. L'appareil digestif complet, estomac, duodénum et intestin grêle, a des dimensions et des développements relatifs très-différents dans les diverses classes d'animaux ; chez les carnivores, dont les aliments sont facilement dissous par les sucs gastrique et pancréatique, ces organes sont, relativement, beaucoup moins dé-

veloppés que chez les herbivores, dont les aliments, très-chargés de matière ligneuse, opposent des obstacles beaucoup plus grands à la dissolution.

§ 1731. Les résidus des matières alimentaires passent de l'intestin grêle dans le gros intestin EE′E″E‴; ils y séjournent plus ou moins longtemps, et subissent, probablement, de nouvelles modifications et des absorptions particulières. Ils y acquièrent une odeur désagréable spéciale, dont on ne connaît pas encore la cause, et sont finalement, rejetés, à l'état d'*excréments*, par l'anus H.

Circulation sanguine.

§ 1732. Nous avons suivi le parcours des matières alimentaires par toutes les voies digestives, depuis leur entrée dans la bouche jusqu'au moment où la portion digérée se répand dans la circulation générale, et où le résidu est rejeté par l'anus. Nous allons suivre maintenant la portion digérée dans sa nouvelle pérégrination; nous allons la voir servir à l'accroissement et au renouvellement des organes, à la production des sucs essentiels aux opérations chimiques que nous avons énumérées, au développement de la chaleur nécessaire à l'être animé, pour être excrétée, finalement, soit dans des combinaisons gazeuses, avec les gaz de la respiration, soit en dissolution dans les urines ou la sueur, soit pour former des liquides spéciaux, tels que le lait, le sperme, etc.

Après leur absorption par la veine porte *f f′ f″*, ou par les chylifères *g*, *g*, *g*, les principes alimentaires digérés arrivent, par des chemins différents, dans la circulation générale, c'est-à-dire dans le *ventricule droit* I du cœur. Là, ils se mélangent avec le sang veineux qui revient de toutes les parties du corps, par les *veines caves, supérieure mm′ et inférieure nn′*, après avoir opéré l'alimentation, et avoir subi les phénomènes de la respiration, de la sécrétion urinaire, etc., etc., dont nous parlerons bientôt. Les contractions instinctives du ventricule I chassent tout ce mélange, par l'*artère pulmonaire ll′*, dans les poumons P, P, où il se trouve en contact avec l'air, et produit les phénomènes de la respiration, dont nous étudierons à part les circonstances principales. Le sang, avant d'arriver aux poumons, est d'une couleur brune foncée; c'est le *sang veineux;* aussitôt qu'il parvient au contact de l'air dans les poumons, il devient d'un rouge vif, en abandonnant la plus grande partie de l'acide carbonique qu'il tient emprisonné, et qui est un produit essentiel des réactions chimiques qu'il a éprouvées dans ses fonctions nutritives, il le remplace par une certaine quantité d'oxygène, et constitue alors le *sang artériel*, qui revient au ventricule

gauche J du cœur, par les *veines pulmonaires* o, o. Celui-ci le lance dans le *système aortique* ou *artériel* KKK..., qui le distribue, ensuite, à tous les organes du corps, où il exerce ses fonctions nutritives. Les principales forces qui produisent cette circulation paraissent être : 1° les contractions du ventricule gauche J ; 2° les forces de rétraction des parois artérielles. Si le sang artériel éprouve des modifications chimiques depuis sa sortie du cœur jusqu'à son entrée dans les organes, elles ne sont pas encore connues.

Arrivé dans les tissus de chaque organe, c'est-à-dire soumis à la circulation capillaire, le sang artériel y éprouve des modifications chimiques, différentes pour chaque organe. L'oxygène qu'il avait absorbé, au contact de l'air, dans les poumons, et qui lui avait donné sa couleur rouge, disparaît peu à peu, en produisant des phénomènes d'oxydation ; il est remplacé, plus ou moins complétement, par de l'acide carbonique qui est un des produits de l'action oxydante ; le sang reprend alors sa couleur brune, et redevient veineux.

On peut considérer le sang artériel, au moment où il pénètre dans chaque organe, comme identique ; il n'en est pas de même du sang veineux qui éprouve, certainement, des modifications spéciales dans les divers organes qu'il traverse, et qu'il doit alimenter. C'est l'ensemble de ce sang, modifié par les diverses fonctions qu'il a remplies dans les organes, qui se sépare en deux liqueurs différentes, le sang veineux proprement dit, et la *lymphe ;* ces liquides reviennent, tous deux, au cœur droit GI par des systèmes vasculaires spéciaux, et s'y mélangent avec les nouveaux liquides provenant de la digestion, pour constituer un nouveau sang, doué de toutes les facultés nutritives nécessaires, et qui reprend le chemin que nous avons précédemment tracé. La disposition des valvules des veines, leur compression par les actions musculaires, l'aspiration produite sur le sang au moment de l'inspiration pulmonaire ; telles sont les principales causes mécaniques, connues jusqu'ici, de la circulation veineuse.

Le trajet du sang, depuis le cœur droit GI jusqu'au cœur gauche JL, en passant par le système capillaire des poumons, s'appelle *petite circulation.* Son retour depuis le cœur gauche jusqu'au cœur droit, en passant par le tissu capillaire des organes du corps, se nomme *grande circulation.*

§ 1733. Nous avons dit que le sang *artériel,* en traversant le tissu capillaire des organes, éprouvait des modifications chimiques, à la suite desquelles il était changé en sang *veineux* et en lymphe ; or, il arrive, qu'en traversant certains tissus capillaires, le sang expulse

au dehors certains produits liquides ou gazeux. Quand les produits ainsi séparés, doivent être utilisés pour des fonctions spéciales, on leur donne le nom de *sécrétions;* lorsqu'ils doivent, au contraire, être rejetés, on leur donne le nom d'*excrétions*. Les principales sécrétions sont :

1° Le suc gastrique, sécrété par les parois de l'estomac;

2° Le suc pancréatique, élaboré dans le pancréas, et qui se déverse dans le duodénum;

3° La bile, élaborée dans le foie, et qui s'accumule dans la vésicule biliaire ou du fiel;

4° Le suc intestinal, qui paraît sécrété par les parois de l'intestin, mais qui n'est peut-être qu'une altération des sucs digestifs précédents;

5° La salive, sécrétée dans la bouche par les *glandes salivaires*;

6° Le sperme des animaux mâles, qui s'élabore dans les testicules;

7° Le lait, sécrété par les *glandes mammaires*, et qui se rend dans un tissu spongieux formant les mamelles;

8° Les liquides de l'amnios qui entourent le fœtus, dans les femelles à l'état de gestation.

Parmi les excrétions, on doit distinguer :

1° La sueur, qui est excrétée par des glandes particulières, les *glandes sudoripares,* dont les orifices s'ouvrent à la surface de la peau;

2° L'urine qui provient d'une analyse spéciale que le sang artériel éprouve, dans sa grande circulation, en passant par les reins M, M, analyse qui en sépare un liquide chargé de sels minéraux et de substances organiques, très-oxygénées, telles que l'urée et l'acide urique; ces substances n'étant que les résidus des réactions chimiques éprouvées par les matières alimentaires, doivent être expulsées. Les urines se rendent, par des conduits spéciaux, les *uretères uu'*, dans la vessie V, où elles s'accumulent, jusqu'à ce que l'animal les rejette par les voies urinaires *v*.

3° Les produits gazeux rejetés dans l'acte de la respiration;

4° Des gaz qui prennent naissance, en quantité plus ou moins considérable, pendant la digestion des aliments dans l'estomac ou dans les intestins, et qui sont exhalés, soit par la bouche, soit par l'anus.

Respiration et chaleur animale.

§ 1734. On a admis, pendant longtemps, que le phénomène de la respiration consistait en une combustion qui s'opérait, unique-

ment, dans les poumons, entre une partie du carbone et de l'hydrogène du sang, et l'oxygène de l'air atmosphérique; le sang artériel ne différerait donc du sang veineux qu'en ce qu'il renfermerait un peu moins de carbone et d'hydrogène. Dans la théorie la plus généralement admise aujourd'hui par les physiologistes, les choses se passeraient autrement. Le sang veineux, arrivé dans le poumon, dégagerait de l'acide carbonique, et absorberait de l'oxygène qu'il transporterait, à l'état de dissolution, dans le système artériel et dans tous les capillaires qui en dépendent; cet oxygène dissous opérerait, dans son parcours, les actions oxydantes essentielles à la vie animale; l'acide carbonique formé se dissoudrait dans le sang, et ne se dégagerait que lorsque le sang, revenu dans les poumons, se trouverait de nouveau au contact de l'air. L'échange des gaz, oxygène et acide carbonique, s'opérerait à travers la membrane très-mince qui tapisse les cavités aériennes des poumons; suivant les uns, cet acte aurait lieu tout simplement par suite des lois ordinaires de la dissolution des gaz dans les liquides, exposés à des atmosphères de composition déterminée; suivant d'autres, ce serait une action spéciale d'*endosmose* exercée par la membrane poreuse. Dans tous les cas, la production de l'acide carbonique n'aurait plus lieu uniquement dans les poumons, mais dans toutes les parties de la circulation sanguine.

Le changement de couleur, si nettement tranché et si instantané, que le sang veineux éprouve au contact de l'air, s'explique difficilement par une simple dissolution du gaz oxygène; il nous paraît plus probable que l'oxygène contracte, avec certaines substances du sang, une véritable combinaison chimique, mais assez peu stable pour que ce corps puisse opérer très-facilement des phénomènes d'oxydation. Quant à l'acide carbonique qui serait un des produits de cette oxydation dans les capillaires, il resterait en dissolution dans le sang à cause de la haute pression à laquelle celui-ci se trouve soumis, pression qu'il faut bien admettre pour expliquer le passage d'un liquide si visqueux à travers des tubes aussi étroits. L'acide carbonique se dégagerait d'ailleurs facilement lorsque le sang arriverait dans les poumons, parce qu'il ne serait plus soumis alors qu'à la pression ordinaire de l'atmosphère.

§ 1735. Nous regarderons comme produits de la respiration, tous les gaz que l'animal émet dans l'atmosphère. Ces produits appartiennent à trois ordres de fonctions distinctes : la respiration pulmonaire, la respiration cutanée, et l'exhalation par le canal intestinal. Dans les animaux à sang chaud la seconde est beaucoup moins active que la première. Elle est, au contraire, aussi énergique, et peut-être

prédominante, dans les animaux à sang froid; par exemple, dans les grenouilles, qui continuent à vivre plusieurs jours privées de poumons, en respirant par la peau; ou dans les salamandres, qui vivent pendant des mois après qu'on leur a coupé la tête, et que la plaie s'est cicatrisée. L'ensemble de ces fonctions est ordinairement appelé par les physiologistes, *perspiration*.

§ 1736. Les animaux à sang chaud, soumis à leur régime alimentaire habituel, *exhalent* toujours de l'azote, mais la proportion de ce gaz exhalé est constamment très-petite; elle s'élève rarement à plus de $\frac{1}{100}$ du poids de tout l'oxygène consommé par la respiration. Lorsque ces animaux sont dans l'état d'inanition, il y a souvent *absorption* d'azote. Cette absorption s'opère entre des amplitudes de proportions aussi petites que celle de l'exhalation dans le cas précédent. Très-fréquente chez les oiseaux tenus à l'inanition, elle est très-rare chez les mammifères. Ces alternatives d'exhalation et d'absorption de l'azote portent à penser que ces deux phénomènes ont toujours lieu simultanément, mais que l'expérience fait seulement connaître la résultante variable, et toujours fort petite, de leurs effets opposés, lesquels alors pourraient être individuellement beaucoup plus considérables qu'elle ne les accuse.

Les animaux à sang froid paraissent également dégager de petites quantités d'azote.

§ 1737. La quantité totale d'oxygène que l'animal prend à l'air, dans le phénomène de la respiration, ne se trouve pas toujours dans l'acide carbonique exhalé; le plus souvent, une portion de cet oxygène disparaît dans d'autres combinaisons non gazeuses, qui restent dans l'économie animale, ou qui en sont expulsées avec les matières excrémentitielles, principalement avec les urines. Le rapport entre la quantité d'oxygène que l'on retrouve dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé, dépend, surtout, de la nature des aliments; il varie très peu dans les animaux soumis au même régime alimentaire, bien qu'ils appartiennent à des classes très-éloignées. La plus grande absorption de l'oxygène, à l'état de combinaisons non gazeuses, a lieu quand les animaux sont nourris à la viande; le rapport entre le poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé est, alors, compris entre 0,67 et 0,74. Ce rapport est plus grand quand les animaux sont nourris de légumes; pour les lapins soumis à ce régime, il a varié de 0,85 à 0,95. Il est plus grand encore, quand les animaux sont nourris de pain ou de grains; car il peut devenir égal, et même quelquefois supérieur à l'unité; de sorte que l'animal dégage, alors, à l'état d'acide carbonique, une quantité d'oxygène plus grande que

celle qu'il a enlevée à l'air atmosphérique; cet excédant d'oxygène provient nécessairement des aliments. Pour un lapin, nourri momentanément de pain et de son, on a trouvé que le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique exhalé et l'oxygène total consommé était de 0,997. Chez les poules nourries de grains, il a varié de 0,90 à 1.03. Enfin, chez les animaux soumis à une diète absolue, ce rapport est, à peu près, le même que lorsqu'ils sont nourris de viande. En effet, le carbone qu'ils fournissent à la respiration ne peut venir, dans ce cas, que de leur propre substance. Cet acte s'accomplit donc alors chez eux, comme s'ils étaient carnivores, fussent-ils des oiseaux dont le grain est l'aliment naturel.

§ 1738. Chez les mammifères et les oiseaux, la quantité d'acide carbonique qui se forme au contact du corps, et qui se dégage par le canal intestinal, est toujours très-petite; elle s'élève rarement à $\frac{1}{50}$ de celle qui est fournie par la respiration pulmonaire. Il se dégage, par les mêmes voies, de petites quantités d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné, des traces d'ammoniaque, et des quantités excessivement petites de gaz sulfurés. En somme, dans les animaux à sang chaud, la respiration pulmonaire prédomine tellement sur les causes secondaires d'exhalation et d'absorption qui l'accompagnent, que toutes les particularités qui la caractérisent peuvent se conclure des observations faites sur la respiration totale, comme si elle y était seule active. Au contraire, dans les animaux à sang froid, c'est la respiration cutanée qui prédomine, et à un tel degré, que des grenouilles auxquelles on a enlevé les poumons continuent de respirer pendant plusieurs jours, à peu près avec la même activité, absorbant et dégageant les mêmes gaz, à peu près en même proportion, comme aussi en quantités absolues à peu près pareilles.

§ 1739. Les animaux hibernants, comme les marmottes, possèdent, pendant leur vie active, une respiration entièrement semblable à celle des autres animaux qui se nourrissent de la même manière; mais, pendant leur sommeil, le phénomène est complétement changé; leur température propre n'est alors supérieure que de quelques degrés à celle du milieu ambiant; la consommation d'oxygène est excessivement faible, et ordinairement moindre que $\frac{1}{30}$ de celle qu'exigent les animaux éveillés. Un peu moins de la moitié de cet oxygène fixé à l'intérieur dans des combinaisons non gazeuses, est probablement employé, en partie, à former de l'eau, dont une petite portion se perd par la transpiration, à cause de la basse température de l'animal. Il résulte de là que le poids de l'acide carbonique exhalé est plus faible que celui de l'oxygène absorbé, et que l'animal *augmente de poids par la respiration*. Cette augmentation n'a, d'ail-

leurs, pas lieu d'une manière continue, car, au bout de quelques jours, l'animal éprouve ordinairement un réveil partiel, pendant lequel il expulse des urines. Au moment du réveil des marmottes, leur respiration devient extrêmement active, beaucoup plus active que lorsqu'elles sont éveillées depuis longtemps ; leur température s'élève rapidement, leurs membres sortent, successivement, de leur engourdissement, et l'animal éprouve un tremblement extraordinaire, causé par la sensation du froid qu'il ne sentait pas endormi. Les conditions d'existence ne sont pas non plus les mêmes pour les marmottes éveillées, que pour les marmottes engourdies. Les premières s'asphyxient comme les autres mammifères, dans une atmosphère pauvre en oxygène, où elles pourraient séjourner longtemps si elles étaient à l'état de torpeur. Elles ne peuvent, d'ailleurs, pas se mettre dans cet état par leur volonté seule, pour continuer de vivre dans une atmosphère où elles se sentent périr.

§ 1740. Dans une atmosphère beaucoup plus riche en oxygène que l'air atmosphérique ordinaire, même dans l'oxygène pur, la respiration des animaux ne paraît aucunement modifiée. Il en est de même d'une atmosphère renfermant beaucoup d'acide carbonique, pourvu qu'elle contienne une quantité suffisante d'oxygène. Enfin, si l'on remplace l'azote de notre atmosphère ordinaire par un volume égal d'hydrogène, l'animal respire comme dans l'air ordinaire, sans éprouver aucun effet fâcheux.

§ 1741. La combustion interne du carbone qui sert à former de l'acide carbonique est certainement une des sources de la chaleur animale. Ce fait ne se découvre pas seulement, comme étant une conséquence nécessaire du dégagement de chaleur qui s'opère toujours quand le carbone brûle, soit par une combustion vive, soit dans des dissolutions, comme dans la fermentation alcoolique ; il se manifeste encore dans les variations que la respiration subit, selon que les circonstances l'exigent, pour entretenir la constance de la température propre. Ainsi, dans des temps égaux, la quantité d'oxygène consommée par le même animal, et la quantité d'acide carbonique qu'il exhale, sont d'autant plus grandes que la température ambiante est moins élevée ; elle est également plus grande quand l'azote de son atmosphère artificielle est remplacé par de l'hydrogène, dont le pouvoir refroidissant relatif est beaucoup plus considérable. C'est pour cela, encore, que les animaux de même classe consomment, dans un temps donné, une quantité d'oxygène d'autant plus grande, relativement à leur masse, qu'ils sont plus petits; la déperdition de la chaleur, par leur surface externe, étant proportionnellement beaucoup plus considérable chez les petits que

chez les gros. Par exemple, la consommation de l'oxygène pour 100 gr. de substance, est 10 fois plus forte chez les moineaux que chez les poules.

On a admis, pendant longtemps, que la chaleur dégagée par un animal dans un temps donné, est précisément égale à celle que produirait, par une combustion vive dans l'oxygène, le carbone contenu dans l'acide carbonique produit, et l'hydrogène qui formerait de l'eau avec la portion de l'oxygène consommé qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique. Il est très-probable que la chaleur animale est produite, entièrement, par les réactions chimiques qui se passent dans l'économie, mais le phénomène est trop complexe pour qu'on puisse le calculer d'après la quantité d'oxygène consommée. Les substances qui se brûlent par la respiration sont formées, en général, de carbone, d'hydrogène, d'azote, et d'oxygène souvent en proportion considérable; lorsqu'elles se détruisent complétement par la respiration, l'oxygène qu'elles renferment contribue à la formation de l'eauet de l'acide carbonique, et la chaleur qui se dégage est nécessairement bien différente de celle que produiraient, en se brûlant, le carbone et l'hydrogène, supposés libres. Ces substances ne se brûlent d'ailleurs pas complétement; une portion se transforme en d'autres substances qui jouent des rôles spéciaux dans l'économie animale, ou qui s'échappent, dans les excrétions, à l'état de matières très-oxydées (urée, acide urique). Or, dans toutes ces transformations et dans les assimilations de substances qui ont lieu dans les organes, il y a dégagement ou absorption de chaleur, mais les phénomènes sont évidemment tellement complexes, qu'il est peu probable que l'on parvienne jamais à les soumettre au calcul.

---

§ 1742. Nous allons étudier maintenant, avec plus de détails, les propriétés principales et la composition chimique des liquides dont nous venons de signaler l'existence dans l'économie animale.

Sang.

§ 1743. Le sang est un liquide qui circule dans les diverses parties de l'économie animale, et fournit aux organes les matières nécessaires à leur entretien et à leur accroissement. Dans les animaux vertébrés, tels que l'homme, les mammifères, les oiseaux, les reptiles et les poissons, le sang est d'une couleur rouge intense; dans les animaux sans vertèbres, comme les insectes, les crustacés, les

mollusques et les zoophytes, il est beaucoup plus fluide, sensiblement incolore, ou seulement teinté de jaune, de vert, de rose ou de lilas. Le sang est plus dense et plus visqueux chez l'homme et les animaux à sang chaud, tels que les mammifères et les oiseaux, que chez les animaux à sang froid; sa densité et sa viscosité varient selon l'alimentation et les émissions sanguines, plus ou moins récentes, qu'a pu subir l'animal. Chez l'homme adulte, la densité moyenne du sang veineux est de 1,054 à 15°; elle est un peu plus faible chez la femme, surtout pendant la grossesse, où elle descend jusqu'à 1,045.

Sous le rapport de la couleur, on distingue, dans l'homme et dans les animaux à sang chaud, deux espèces de sang : le sang *artériel*, qui est d'un rouge vermeil, et le *sang veineux*, dont la couleur, plus foncée, est d'un rouge brun. Cette coloration spéciale est produite, ainsi que nous l'avons vu (§ 1732), par l'action de l'oxygène atmosphérique sur le sang; elle n'existe donc que chez les animaux qui respirent dans l'air, et on ne la remarque pas dans l'animal pendant sa vie intra-utérine. La couleur du sang du fœtus est intermédiaire entre celles des sangs veineux et artériel de l'animal adulte.

§ 1744. Lorsqu'on examine, sous le microscope, le sang fraîchement extrait d'un animal vertébré, on reconnaît qu'il est formé d'un liquide incolore, ou très-faiblement coloré, dans lequel sont disséminés des globules rouges, de formes semblables et caractéristiques dans les animaux d'une même espèce. Ces globules ont reçu le nom de *globules sanguins*. Les globules sanguins sont, chez l'homme et chez la plupart des autres mammifères, des petits disques circulaires, aplatis; tandis que, chez les oiseaux, les reptiles et les poissons, ils sont elliptiques. Dans l'homme, leur diamètre est d'environ $\frac{1}{131}$ de millimètre; il est encore plus petit dans la plupart des autres mammifères; et, dans la chèvre, il n'est que de $\frac{1}{260}$. Chez les oiseaux, ces globules sont plus grands que chez les mammifères; mais c'est dans la classe des batraciens et des reptiles qu'ils atteignent les dimensions les plus considérables, ainsi, dans le sang de la grenouille, ils ont environ $\frac{1}{45}$ de millim. de longueur et $\frac{1}{75}$ de largeur. Enfin, chez les poissons, les globules sont intermédiaires, pour la grosseur, entre ceux des oiseaux et ceux des reptiles.

La figure 687 représente les globules sanguins de la grenouille; ce sont des disques elliptiques aplatis, dont la partie centrale, moins colorée et protubérante, est entourée d'une espèce de bordure de couleur plus foncée. L'étude anatomique qu'on en a faite, à l'aide de microscopes puissants, et en le soumettant à divers agents chi-

miques, a fait voir que ces globules sont composés de deux parties distinctes : un noyau central et une enveloppe, ayant l'apparence d'une petite vessie, renfermant une matière colorée, gélatineuse et très-élastique. Lorsqu'on examine, avec le microscope, un organe de la grenouille, assez mince pour être translucide, tel que la membrane natatoire ou la langue, on voit que les globules sont entraînés d'un mouvement rapide, dans les capillaires, avec le liquide aqueux, et qu'ils se compriment et se déforment momentanément pour passer à travers les capillaires les plus étroits. Les globules sanguins se conservent longtemps, sans altération, au milieu de leur liquide naturel; mais, lorsqu'on y ajoute de l'eau, ils se gonflent, probablement par un phénomène d'endosmose, et tendent vers la forme sphérique. Le noyau intérieur ne paraît pas éprouver d'altération. Certains acides, tels que les acides phosphorique, oxalique, citrique, acétique, dissolvent promptement l'enveloppe extérieure, et mettent le noyau à nu. Les liqueurs alcalines font disparaître le globule entier. Les globules se conservent intacts, et sans modification sensible de leur forme, dans l'eau sucrée ou gommée, et dans plusieurs dissolutions salines, telles que celles des azotates de potasse et de soude, des chlorures de potassium et de sodium.... La figure 688 représente les globules du sang de l'homme; dans ceux-ci, de même que dans les globules sanguins des autres mammifères, la portion centrale est moins saillante que le bord, et le noyau n'est pas distinct; on est cependant conduit à l'admettre par analogie, et par la manière dont les globules se décomposent en présence des agents chimiques. On voit en *a* (fig. 688) les globules à plat, et en *b* les globules sur leur épaisseur.



Fig. 687.

Outre les globules rouges qui colorent le sang, on y découvre, à l'aide du microscope, de rares globules incolores, de forme sphé-

rique, ressemblant beaucoup à ceux que l'on observe dans le chyle; quelques-uns ne paraissent composés que de matière grasse.

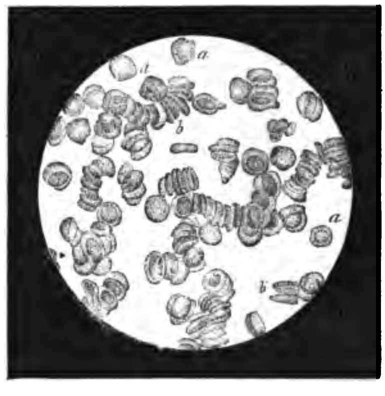


Fig. 688.

Les globules qui se trouvent dans le sang, blanc ou à peine coloré, des animaux sans vertèbres, diffèrent beaucoup de ceux des animaux vertébrés; leur grosseur est variable chez le même individu; leur forme est généralement sphérique, et leur surface est couverte d'aspérités. On n'y distingue pas de noyau central.

§ 1745. Le liquide dans lequel nagent les globules sanguins des animaux vertébrés, est de l'eau renfermant en dissolution un grand nombre de substances différentes. On y a reconnu la présence de l'albumine, de la fibrine, de diverses matières grasses dont quelques-unes renferment du soufre et du phosphore, d'un grand nombre de sels, tels que les chlorures de potassium et de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, les sulfates de potasse et de soude, les phosphates de soude, de chaux et de magnésie, les carbonates de soude, de chaux et de magnésie, des sels alcalins formés par les acides gras et par l'acide lactique. Ce liquide renferme, en outre, plusieurs gaz en dissolution : l'oxygène, l'acide carbonique et l'azote, qui proviennent de l'action de l'air dans les poumons. Il a une odeur fade particulière, caractéristique chez quelques animaux; il exerce toujours une réaction alcaline bien tranchée, réaction qui paraît essentielle à sa nature, car la vie d'un animal cesse lorsque, par des injections directes, on parvient à rendre son sang acide.

Dans l'homme sain, 100 parties de sang renferment, moyennement, 79 parties d'eau, 1 partie de sels minéraux, 19 parties de substances albuminoïdes, et quelques millièmes de fibrine, et de cette matière colorante rouge à laquelle on a donné le nom d'*hématosine*. Ces proportions varient beaucoup dans les divers états pathologiques. Dans le sang des oiseaux, la quantité relative d'eau est généralement un peu plus faible que chez l'homme; mais on en

trouve davantage dans le sang des batraciens, des reptiles et dans celui des poissons. Dans le sang de la grenouille, on a trouvé jusqu'à 98 parties d'eau.

§ 1746. Le sang retiré de la veine ne tarde pas à perdre sa fluidité, il *se coagule*. Cette coagulation commence ordinairement 5 à 10 minutes après son extraction, mais elle n'est terminée qu'après 8 ou 10 heures. Il s'y développe une masse gélatineuse, qui se contracte de plus en plus ; après un certain temps, le sang s'est séparé en deux parties : l'une, liquide, jaunâtre et transparente, appelée *sérum ;* l'autre, gélatineuse et élastique, d'une couleur rouge foncé, et nommée *caillot* ou *cruor du sang*. La coagulation du sang est produite par la fibrine, laquelle reste en dissolution tant que le sang est soumis à l'influence de la vie, mais qui s'en sépare aussitôt que celui-ci est enlevé à l'économie animale. En se séparant du liquide, la fibrine entraîne avec elle les globules sanguins, de la même manière que l'albumine soluble, employée à la clarification d'une liqueur trouble, entraîne les corpuscules qui s'y trouvent, dès qu'on détermine sa coagulation par la chaleur. Si, au lieu d'abandonner le sang à lui-même, on l'agite vivement, en le battant constamment avec des verges, la fibrine se coagule également; elle forme des filaments blanchâtres et élastiques, qui s'attachent aux verges; mais les globules sanguins n'y restent plus emprisonnés, parce qu'ils en sont détachés par l'agitation du liquide. Le sang ainsi défibriné ne se coagule plus. Il est facile de démontrer, sur le sang des grenouilles, dont les globules sont assez gros pour ne pas passer à travers le papier à filtre, que la fibrine est réellement en dissolution dans le liquide séreux, et qu'elle ne fait pas partie des globules, comme on l'a cru pendant longtemps. Il suffit de verser sur un filtre préalablement mouillé, le sang d'une grenouille, au moment même où il vient d'être extrait, pour voir qu'une partie du liquide traverse le filtre avant que la coagulation commence; on recueille cette partie dans un verre de montre, et l'examen au microscope fait reconnaître qu'il s'y développe, au bout de quelque temps, un caillot incolore, que l'on rend facilement visible en le rassemblant à l'aide d'une aiguille. Cette expérience ne réussit pas sur le sang de l'homme, ni sur celui des autres mammifères, parce que le liquide est plus visqueux, et que les globules sont assez petits pour traverser les pores du papier.

Les globules sanguins ne sont pas distribués d'une manière uniforme dans le caillot; ils gisent surtout dans les parties inférieures; les couches supérieures n'en renferment, souvent, que très-peu; dans ce cas elles se contractent davantage, et forment une espèce

de pellicule appelée la *couenne du sang*. En comprimant fortement le caillot, on peut en exprimer la plus grande partie du liquide séreux.

Le sérum est un liquide jaune, un peu visqueux, dont la densité varie de 1,027 à 1,029; il est d'une saveur salée fade, et se coagule vers 76°; cette coagulation est due à l'albumine.

Plusieurs substances salines s'opposent efficacement à la coagulation du sang; tels sont le sulfate de soude, les chlorures de sodium et de potassium, l'azotate de potasse, le borax...; il faut que la proportion de ces sels soit environ le $\frac{1}{6}$ du poids du sang. Les acides minéraux, dilués, empêchent également la coagulation du sang; mais ils lui donnent une consistance huileuse. Une température de 30 à 40° paraît la plus favorable à la coagulation du sang; le froid la retarde considérablement.

Le sang veineux de l'homme en santé donne

Caillot	13,0
Sérum	87,0
	100,0.

Caillot	Fibrine		0,30	13,00
	Globules	Hématosine	0,20	
		Matières albuminoïdes	12,50	
Sérum	Eau			79,00
	Albumine			7,00
	Matières grasses			0,06
	Sels divers à bases minérales			0,94
				100,00.

§ 1747. L'hématosine, ou matière colorante rouge du sang, n'a probablement pas encore été extraite à l'état de pureté; elle ne cristallise pas. Pour l'obtenir, on verse, par petites portions, dans du sang préalablement défibriné par le battage, de l'acide sulfurique jusqu à ce que, par la coagulation des substances albuminoïdes, le liquide se prenne en une bouillie épaisse, de couleur brune. On délaye cette masse dans un peu d'alcool, on la filtre à travers un linge, et on la comprime sous une presse. Le résidu est traité, à plusieurs reprises, par de l'alcool acidulé d'une petite quantité d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus; la matière albuminoïde se décolore ainsi presque complétement. Les liqueurs alcooliques sont sursaturées par de l'ammoniaque, puis évaporées à siccité. Le résidu se compose d'hématosine, mêlée de matières grasses et de quelques substances salines; on le traite, successivement, par l'éther, l'alcool et l'eau, qui dissolvent les ma-

tières étrangères, et laissent la matière colorante. On achève de purifier celle-ci en la dissolvant dans de l'alcool ammoniacal, et la séparant de nouveau par évaporation. L'hématosine reste sous forme d'une masse amorphe, d'un rouge noirâtre ; elle n'a ni saveur, ni odeur ; elle ne se dissout à froid ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther ; mais elle se dissout facilement dans des solutions alcooliques de potasse, de soude et d'ammoniaque, qu'elle colore en rouge intense. Cette substance renferme une quantité considérable de sesquioxyde de fer, qui s'élève à environ 10 pour 100 ; cet oxyde paraît essentiel à l'existence des globules.

§ 1748. L'analyse quantitative du sang présente de grandes difficultés, et on ne connaît pas encore de procédé bien précis. Voici celui auquel les physiologistes se sont arrêtés :

On commence par battre le sang avec un balai, jusqu'à ce que la fibrine se soit séparée, aussi complétement que possible, en filaments blanchâtres, que l'on recueille avec soin, et que l'on pèse après les avoir lavés, sur une toile, avec de l'eau, puis séchés à 100° jusqu'à ce que le poids ne varie plus. On ajoute, au liquide défibriné, 3 ou 4 fois son volume d'une dissolution saturée de sulfate de soude, pour empêcher l'altération des globules ; on filtre rapidement, en faisant passer constamment des bulles d'air à travers le liquide du filtre, pour empêcher les globules de s'accoler les uns aux autres. Dans cette circonstance particulière, les globules sanguins ne passent pas à travers le filtre, et le sulfate de soude empêche la coagulation de la petite quantité de fibrine qui peut encore rester dans la liqueur. On achève de laver les globules avec une dissolution de sulfate de soude ; on les sèche dans le vide, puis on les traite successivement par l'éther qui dissout la matière grasse, par l'alcool qui dissout une petite quantité de matière organique étrangère, et par l'eau qui enlève le sulfate de soude. Les globules desséchés sont insolubles dans ces divers liquides, et ne s'altèrent pas ; après une nouvelle dessiccation on les pèse.

Cela fait, on prend une nouvelle portion du même sang, et on l'abandonne à la coagulation spontanée ; on sépare, aussi complétement que possible, le caillot du sérum, et l'on pèse à part ces deux parties. On évapore, au bain-marie, le sérum, et l'on dessèche le résidu à 100°, ou dans le vide ; on reconnaît ainsi les proportions de matières sèches et d'eau qui constituent ce liquide. D'un autre côté, on dessèche complétement, à 100°, le caillot, et l'on admet que la perte de poids qu'il subit, représente l'eau du sérum qui restait interposé dans le caillot ; par un calcul proportionnel, fondé sur la connaissance que l'on a acquise de la composition du sérum,

on détermine le poids du sérum interposé, et le poids des matières solides du sérum qui sont restées dans le caillot desséché. En retranchant ce dernier poids de celui du caillot sec, on a le poids de la fibrine et des globules réunis; lequel poids doit être égal à la somme des poids de la fibrine et des globules, que l'on a obtenus, isolément, dans le premier procédé d'analyse. On sépare les matières grasses, du caillot desséché et du résidu de l'évaporation du sérum, en les traitant par l'éther.

Enfin, on obtient les sels minéraux, en incinérant séparément le caillot et le sérum desséchés, et déterminant le poids des cendres. Celles-ci peuvent être ensuite soumises à une analyse spéciale, si l'on a opéré sur une quantité suffisamment grande de sang. En retranchant le poids des cendres, et celui des matières grasses trouvées dans le sérum, du poids du sérum desséché, et tenant compte du sérum interposé dans le caillot, on obtient le poids des substances albuminoïdes, réunies à une très-petite quantité d'autres substances organiques.

Lymphe.

§ 1749. La lymphe est un liquide qui est rapporté de tous les organes du corps par un système de vaisseaux, nommés *vaisseaux lymphatiques*. Elle constitue un liquide clair, légèrement visqueux, d'une réaction alcaline, se coagulant spontanément comme le sang. Sa composition est, en effet, analogue à celle du liquide sanguin, sauf les corpuscules colorés. On trouve dans la lymphe, de la fibrine, de l'albumine, et les matières salines propres au sang.

Les vaisseaux lymphatiques qui rapportent la lymphe des intestins sont chargés, pendant la digestion, d'absorber les matières grasses émulsionnées. Il en résulte qu'à ce moment, la lymphe acquiert une teinte opaline et blanchâtre, comme du lait. C'est à ce mélange de la lymphe intestinale avec la matière grasse qu'on donne le nom de *chyle ;* nous étudierons plus tard ce dernier liquide, d'une manière spéciale. C'est à cause de cette fonction de charrier le chyle blanc qu'on a donné aux lymphatiques de l'intestin le nom de *vaisseaux chylifères*, ou *lactés*.

LIQUIDES QUI PARAISSENT JOUER UN RÔLE DANS LA DIGESTION.

§ 1750. On trouve, dans les conduits intestinaux des animaux, des liquides très-variés, sécrétés par des organes spéciaux que nous avons énumérés (§ 1726 et suivants), et dont le rôle principal pa-

raît être d'opérer la dissolution des matières alimentaires, et leur passage dans le sang. Les physiologistes distinguent :

1° La salive,
2° Le suc gastrique,
3° La bile,
4° Le suc pancréatique,
5° Le suc intestinal.

La nature chimique de ces divers fluides est encore loin d'être connue avec précision; nous allons en dire ce qui est le plus généralement admis.

Salive.

§ 1751. La salive est le liquide qui mouille la bouche; elle est sécrétée par des glandes particulières, appelées *glandes salivaires*, en quantités très-variables, suivant les dispositions de l'animal; c'est pendant la mastication que ce liquide arrive le plus abondamment dans la bouche, et sa fonction principale paraît être de faciliter la déglutition. La salive, telle qu'elle est rejetée par la bouche, est un liquide filant et opalin, qui, par le repos, se sépare en une partie supérieure, claire et fluide, et une partie inférieure plus visqueuse, dans laquelle nagent des filaments de mucus et des débris de matières organisées. La densité de la salive est peu supérieure à celle de l'eau, car elle s'élève rarement au-dessus de 1,008; sa réaction est, en général, légèrement alcaline; elle précipite par plusieurs dissolutions métalliques, et elle abandonne, à la température de l'ébullition, quelques principes coagulés. Lorsqu'on verse de l'alcool absolu dans la salive, on en précipite une matière particulière, appelée *ptyaline*, et à laquelle quelques physiologistes attribuent un rôle spécial. Cette substance transforme, en effet, dans un temps assez court, l'amidon en dextrine, puis en glucose; mais on sait que cette propriété appartient à toutes les substances albuminoïdes. C'est à la salive que l'on attribue la formation des dépôts consistants qui s'attachent aux dents, et que l'on appelle vulgairement *tartre des dents*. Ces dépôts sont formés par des phosphates et carbonates terreux, mêlés à du mucus et à d'autres matières organiques indéterminées.

Suc gastrique.

§ 1752. Le suc gastrique est sécrété par les parois de l'estomac, en uantité très variable selon la masse des aliments qui doivent être digérés. Ses fonctions consistent à opérer la dissolution des

matières organiques azotées, car il paraît sans action sur les matières féculentes ou graisseuses; ces dernières sortent de l'estomac sans altération notable, et c'est seulement dans l'intestin qu'elles rencontrent les liquides qui, en opérant leur dissolution ou leur désagrégation, rendent leur absorption possible.

Débarrassé par la filtration de quelques matières mucilagineuses et de débris organisés, le suc gastrique est un liquide incolore et limpide, d'une odeur faible, mais spéciale, et variable dans les divers animaux; sa saveur est salée, et il exerce constamment sur le tournesol une réaction acide prononcée. Il se conserve presque indéfiniment à l'air, sans s'altérer, et sans perdre la propriété de déterminer la dissolution des matières alimentaires azotées. Les principes essentiels du suc gastrique sont des sels alcalins, certaines substances organiques, et un acide libre; le tout, dissous dans une grande quantité d'eau, forme les 98 ou 96 centièmes du poids du suc. Les sels du suc gastrique sont principalement formés de chlorures et de sulfates alcalins; la soude y domine; les phosphates ne s'y rencontrent qu'en très-faible proportion. On y trouve, en outre, de petites quantités de sulfate, de carbonate et de phosphate de chaux.

On distingue dans le suc gastrique deux matières organiques: une substance mucilagineuse, dont la nature et les fonctions ne sont pas déterminées, et une matière azotée spéciale, à laquelle on attribue la plus grande part dans le phénomène de la digestion; on l'a désignée sous les noms de *chymosine*, de *pepsine*, et de *gasterase*. Cette matière peut être précipitée du suc gastrique par l'alcool et par l'acétate de plomb; on peut également la séparer par l'évaporation; mais on ne l'obtient, dans ces différents cas, que sous une forme amorphe, qui ne permet pas de décider si c'est une substance unique, définie.

L'acidité du suc gastrique paraît constamment due à la présence d'une petite quantité d'acide lactique libre.

Lorsqu'on plonge de la viande coupée en tranches minces dans du suc gastrique, on voit que la matière se gonfle d'abord et devient translucide; puis elle se désagrége successivement, et finit par se dissoudre presque complétement. Ce phénomène peut être étudié avec soin, sur le suc gastrique que l'on extrait de l'estomac d'un chien, à l'aide d'une fistule qu'on y pratique. A cause de cette grande énergie d'action du suc gastrique sur les matières fibrineuses, on peut s'étonner que ce liquide n'attaque pas les parois de l'estomac; cela tient à ce que ces parois sont recouvertes d'un mucus qui se renouvelle constamment et les préserve du contact du

suc gastrique ; après la mort, ce mucus se putréfie, et le suc gastrique attaque alors les parois de l'estomac.

Bile.

§ 1753. La bile est un liquide sécrété par le foie, et qui est recueilli dans un vaisseau particulier, la *vésicule du fiel*, placé immédiatement au-dessous de cet organe sécréteur.

La bile est un liquide filant, coloré, chez l'homme, en vert jaunâtre, d'un vert brun chez le bœuf, d'un vert émeraude chez les oiseaux, les amphibies et les poissons. Elle présente une odeur nauséabonde, particulière, et une saveur amère. Versée dans l'eau, elle gagne d'abord le fond du liquide, et, si l'on agite, elle se dissout presque totalement, en formant une liqueur mousseuse. La réaction que la bile exerce sur les matières colorantes organiques n'est pas constante; souvent elle est alcaline, d'autres fois elle est neutre, quelquefois elle est sensiblement acide. La bile s'altère promptement à l'air, elle entre en putréfaction en dégageant une odeur très-désagréable; soumise à l'ébullition, elle se coagule. Les acides y déterminent un précipité abondant.

La bile a été étudiée par un grand nombre de chimistes; on n'est cependant pas encore fixé sur sa nature ; cela tient à la grande mobilité que manifestent ses principes constituants, en présence des agents chimiques.

La bile peut être considérée comme un savon à base de soude, formé par deux acides, les *acides cholique* et *choléique*. On y trouve, en outre, de petites quantités d'une substance grasse cristallisable, la *cholestérine*, des acides gras, et divers sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque et de magnésie. L'acide cholique, qui constitue la majeure partie de la bile, a pour formule $C^{52}H^{43}AzO^{12}$; par une ébullition avec la potasse caustique, il se transforme en glycocolle $C^{4}H^{5}AzO^{4}$, et en un nouvel acide, l'*acide cholalique*, $C^{48}H^{36}O^{6}.HO$:

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{48}H^{36}O^{6}.HO + HO.$$

Mais, si l'on prolonge très-longtemps l'ébullition, l'acide cholalique se transforme lui-même en une substance, d'aspect résineux, la *dyslysine*, à laquelle on donne la formule $C^{48}H^{36}O^{6}.2HO$. L'équation suivante représente la réaction finale

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = C^{4}H^{5}AzO^{4} + C^{48}H^{36}O^{6}.2HO.$$

L'acide cholalique cristallise facilement dans l'alcool, ou dans

l'éther; ses cristaux ont pour formule $C^{48}H^{38}O^{8}.HO + 5HO$; à peine soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans les solutions des alcalis caustiques et des carbonates alcalins, mais les sels qu'il forme ainsi ne cristallisent pas par évaporation. Si l'on neutralise, au contraire, par de la potasse, une dissolution alcoolique d'acide cholalique, et qu'on y verse de l'éther; il se dépose des aiguilles, incolores, de cholalate de potasse $KO.C^{48}H^{38}O^{8}$.

Chauffé à 200°, l'acide cholalique, cristallisé, $C^{48}H^{38}O^{8}.HO + 5HO$ se change en un nouvel acide, l'*acide choloïdique* $C^{48}H^{36}O^{6}.3HO$; et si l'on chauffe jusqu'à 300°, il se transforme en dyslysine $C^{48}H^{36}O^{6}.2HO$. Pendant ces transformations successives, il ne se dégage que de l'eau.

Le second acide de la bile, l'acide choléique, n'a pas été obtenu, jusqu'ici, à l'état de pureté; il renferme une grande quantité de soufre. Les dissolutions alcalines bouillantes le transforment en acide cholalique, et en une substance neutre sulfurée, la *taurine*, $C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}$, remarquable par ses belles formes cristallines. La taurine se forme également quand on fait bouillir la bile avec de l'acide chlorhydrique. C'est une substance très-soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool absolu; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés.

Calculs biliaires, et cholestérine, $C^{26}H^{22}O$.

§ 1754. Il se développe fréquemment, dans la vésicule du fiel et dans les conduits de la bile, des concrétions, de grosseur et de formes variables, appelées *calculs biliaires*. Ces calculs sont essentiellement formés d'une matière grasse, cristallisable, la *cholestérine*, mêlée à des substances d'aspect résineux, et à du mucus. Lorsqu'on traite, par l'alcool bouillant, ces calculs pulvérisés, et qu'on décolore la liqueur par du noir animal, il s'en sépare, par refroidissement, de belles lames cristallines, brillantes et incolores, de cholestérine. C'est une substance neutre, insipide et inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'alcool bouillant. Elle fond à 137°, et ne se décompose qu'à une haute température; elle résiste à l'action des lessives alcalines.

La cholestérine se dépose de ses dissolutions alcooliques, à l'état de cholestérine hydratée, mais elle perd complétement son eau à 100°. La composition de la cholestérine desséchée correspond à la formule $C^{26}H^{22}O$; mais il est difficile de fixer sa véritable formule, car on ne connaît aucune combinaison définie de cette substance.

Le chlore attaque facilement la cholestérine; son action s'arrête à la *cholestérine quadrichlorée* $C^{26}H^{18}Cl^{4}O$.

Suc pancréatique.

§ 1755. Les fonctions du suc pancréatique paraissent être d'opérer la désagrégation des matières grasses, et de les mettre en état de passer dans la circulation sanguine (§ 1728). Si l'on mélange, en effet, à la température de 38 à 40° (qui est celle des animaux à sang chaud), du suc pancréatique avec de l'huile, du beurre ou de la graisse, ces matières s'émulsionnent avec une rapidité remarquable, et donnent un liquide blanchâtre et crémeux; elles ont éprouvé, en outre, une altération chimique, et se sont séparées en acides gras et en glycérine. Parmi les divers liquides de l'économie animale, le suc pancréatique est le seul qui exerce cette action remarquable sur les graisses.

Le suc pancréatique est un liquide incolore, gluant, qui devient mousseux par l'agitation, et exerce constamment une réaction alcaline. L'action de la chaleur le coagule complétement en une seule masse, et, sous ce rapport, il présente une grande analogie avec le blanc d'œuf, mais il en diffère par beaucoup de propriétés spéciales. Si l'on verse de l'alcool dans le suc pancréatique, on précipite le principe actif, coagulé, mais celui-ci se redissout complétement dans l'eau froide, même après sa dessiccation : on sait que l'albumine de l'œuf, coagulée par l'alcool, est, au contraire, devenue insoluble dans l'eau. Outre les substances organiques, le suc pancréatique renferme des carbonates et des chlorures alcalins, et très-peu de phosphates. La base qui y domine est la soude.

Suc intestinal.

§ 1756. On a donné le nom de *suc intestinal* à une liqueur sécrétée par le canal intestinal, et à laquelle on attribue, en partie, la liquéfaction des matières amylacées et ligneuses; mais, jusqu'ici, on n'a pas réussi à observer ce suc séparément, on ne l'a recueilli que mélangé avec les autres sucs digestifs. Ce mélange, étudié, présentait, tantôt la réaction acide, tantôt la réaction alcaline, selon la nature de l'alimentation; on ne connaît d'ailleurs rien de précis sur sa composition.

Chyle.

§ 1757. On appelle *chyle* le liquide contenu dans les vaisseaux chylifères. Ce liquide, au moment où il est retiré du *canal thoracique* qui est le tronc commun des vaisseaux chylifères, est ordinairement trouble et d'un aspect laiteux, il exerce toujours une réaction alcaline. Son opacité est due à la matière grasse qui y existe à l'état d'émulsion. A l'aide du microscope, on y distingue deux espèces de globules incolores : les globules graisseux, et des globules d'une nature particulières, irréguliers, que l'on nomme *globules du chyle*.

Abandonné à l'air, le chyle ne tarde pas à se coaguler; il se divise alors en deux portions : un caillot incolore, ou légèrement coloré en rouge, et un liquide sensiblement incolore, appelé *sérum du chyle*. La matière grasse qui était primitivement en suspension, se rassemble à la surface du sérum. La coagulation du chyle est due, comme celle du sang, à la séparation de la fibrine qui devient insoluble et entraîne avec elle d'autres substances. Le sérum du chyle renferme, principalement, de l'albumine, qui se coagule quand on soumet le liquide à l'ébullition. Les proportions relatives du caillot et du sérum sont très-variables, selon l'espèce de l'animal, et surtout, selon son alimentation. Le chyle de cheval donne de 1,1 à 5,6 de caillot frais pour 100, et de 0,2 à 1,7 de caillot desséché ; celui d'un chien fournit de 1,3 à 5,7 de caillot humide, et de 0,2 à 0,6 de caillot desséché.

Lait.

§ 1758. Le lait est un liquide que sécrètent des glandes particulières, les *glandes mammaires*, chez les femelles des animaux, après le part; il est blanc et opaque : son aspect sert de type pour désigner les liquides d'apparence analogue; on dit qu'ils sont *laiteux*. L'opacité du lait est due à une multitude de petits globules graisseux, de 1 à 3 centièmes de millimètre, qui s'y trouvent en suspension, à l'état d'émulsion. On reconnaît facilement ces globules en examinant une pellicule mince de lait au microscope; on leur trouve alors l'apparence que représente la figure 689. Lorsque le lait est abandonné à un repos absolu, dans un endroit frais, les globules graisseux, en vertu de leur faible pesanteur spécifique, montent à la surface, et y forment une couche de *crème*.

L'éther n'enlève pas les globules graisseux par une simple agitation avec le lait; mais, si l'on ajoute quelques gouttes d'acide

acétique; et qu'on porte à l'ébullition, les globules se réunissent et peuvent être dissous par l'éther. Si l'on ajoute au lait une solution concentrée de sulfate de soude, ou de sel marin, et, qu'après l'avoir agité, on le jette sur un filtre, les globules sont arrêtés, et le liquide qui traverse est presque transparent.

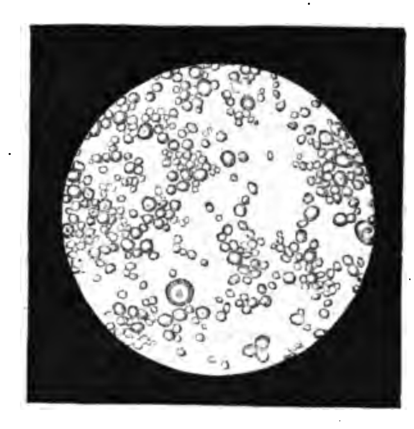


Fig. 689.

Le lait renferme, outre la matière grasse, une substance azotée que nous étudierons sous le nom de *caséum*, et à laquelle il doit ses principales propriétés nutritives, un sucre particulier, le *sucre de lait*, des matières albuminoïdes, et des sels minéraux. Les proportions dans lesquelles ces matières se trouvent dans le lait sont très-variables, non-seulement dans les diverses classes animales, mais encore dans le même individu. Elles dépendent beaucoup de l'alimentation; mais c'est surtout dans la matière grasse qu'on rencontre les plus grandes variations; celle-ci n'existe pas en même quantité au commencement et à la fin de la traite. La partie transparente du lait, le *petit-lait*, est beaucoup plus constante, et elle est sensiblement la même dans les diverses parties d'une même traite. Les globules graisseux, réunis, constituent le *beurre*.

Le lait est habituellement alcalin, mais il aigrit facilement à l'air, surtout quand la température est élevée, et dans les temps orageux; il s'y développe alors de l'acide lactique, qui détermine la coagulation du caséum. La matière caséeuse se sépare en grumeaux, en entraînant les globules graisseux, et l'on dit que le lait est *tourné*. On évite cette altération, sans nuire à la qualité du lait en lui ajoutant 2 ou 3 millièmes de bicarbonate de soude. L'addition de quelques gouttes d'un acide quelconque fait tourner le lait. Le lait frais ne se coagule pas par l'ébullition, sa surface se couvre de pellicules blanches d'une matière albuminoïde qui renferme des globules graisseux emprisonnés; au moment où le lait arrive à l'ébullition, ces pellicules s'opposent au dégagement de la vapeur d'eau, celle-ci

les boursoufle, les fait monter au-dessus du vase, et, si l'on ne se hâte d'enlever le lait du feu, elle le précipite hors du vase.

§ 1759. Une analyse exacte du lait est une opération délicate, qui demande beaucoup de temps. On évapore le lait à siccité, dans une capsule de porcelaine, chauffée au bain-marie; on dessèche le résidu à 120°, et on le pèse. Le poids de ce résidu s'élève à environ 11 ou 12 centièmes, pour le lait de vache de bonne qualité. On le traite par un mélange d'alcool et d'éther, qui ne dissout que la matière grasse; on sépare de nouveau celle-ci par évaporation, et on la pèse. Le caséum, le sucre de lait, et les sels restent dans le résidu du traitement par l'alcool et l'éther; on les pèse ensemble, après une nouvelle dessiccation; on incinère ce résidu, ce qui donne les sels minéraux; et, en retranchant leur poids de celui du résidu, on obtient l'ensemble du caséum et du sucre de lait. C'est par les procédés optiques que le sucre se détermine le plus exactement, car il exerce un pouvoir rotatoire considérable sur le plan de polarisation. On détermine, à cet effet, le pouvoir rotatoire a, qu'exerce un certain poids p de sucre de lait, lorsqu'il est dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, et qu'on l'observe dans un tube de $0^m,3$ de longueur. On prend, ensuite, une certaine quantité de lait frais, qu'on chauffe à 40 ou 50°, et l'on y verse quelques centimètres cubes d'acide acétique qui coagulent le caséum et la matière grasse; on filtre, on ajoute quelques centimètres cubes d'une dissolution d'acétate de plomb, qui précipite les matières albuminoïdes, et l'on obtient après une nouvelle filtration, une liqueur parfaitement limpide. On détermine le pouvoir rotatoire a' de cette liqueur dans le tube de $0^m,3$ de longueur; la proportion x de sucre contenue dans la liqueur est alors donnée par la proportion

$$a : a' :: p : x,$$

x ne représente pas exactement la proportion de sucre qui existe dans 100 centimètres cubes de lait, parce que, avant de donner la liqueur soumise à l'examen optique, le lait a été additionné de plusieurs liquides; mais, si l'on a déterminé exactement la quantité de ces liquides ajoutés, on peut faire une correction qui donne la proportion exacte de sucre contenue dans le lait soumis à l'analyse.

Le caséum se trouve dosé par différence.

§ 1760. On peut comparer assez exactement la richesse, en matières grasses, des diverses espèces de lait, par un essai très-simple, fait à l'aide d'un petit instrument, appelé *lactoscope*. Cet essai est fondé sur ce que le degré d'opacité des divers laits, ramenés à

une même épaisseur, est, à très-peu près, proportionnel à la quantité de matière grasse qui s'y trouve en suspension. Le lactoscope est une espèce de petite lorgnette, formée par deux verres plans, qui peuvent être amenés jusqu'au contact, et s'écarter, graduellement, l'un de l'autre, au moyen d'un pas de vis très-fin, pratiqué sur les montures métalliques des deux verres. L'écartement des deux verres est donné par une graduation circulaire tracée sur ces montures. Un petit entonnoir, placé à la partie supérieure, sert à introduire le lait entre les deux verres, et, de l'autre côté, se trouve le manche par lequel on tient l'appareil. Lorsque les verres sont en contact, la division doit marquer 0; on verse alors le lait dans l'entonnoir, on écarte les verres en tournant la monture mobile, et le lait descend entre les deux verres. On se place alors devant une bougie, à une distance de 1 mètre, et l'on rapproche les verres jusqu'à ce que la flamme devienne nettement visible; on les écarte ensuite graduellement, jusqu'au moment exact où la flamme cesse d'être visible. La richesse relative, en matière grasse, de divers échantillons de lait est donnée, assez exactement, par le rapport des écartements auxquels sont arrivés les verres au moment où l'image de la flamme disparaît.

On a trouvé que les sels minéraux contenus dans 1000 parties d'un lait de vache, se composaient de

Phosphate de chaux...........	1,805
» magnésie........	0,170
» fer.............	0,032
» soude...........	0,225
Chlorure de sodium..........	1,350
Carbonate de soude..........	0,115
	3,697

Les analyses qu'on a faites des diverses espèces de lait ont donné, en moyenne, les compositions suivantes :

	Vache.	Anesse.	Chèvre.	Jument.	Chienne.	Femme.
Eau..................	87,4	90,5	82,0	89,6	66,3	88,6
Beurre.................	4,0	1,4	4,5	traces	14,8	2,6
Sucre de lait et sels solubles	5,0	6,4	4,5	8,7	2,9	4,9
Caséum, albumine, et sels insolubles.............	3,6	1,7	9,0	1,7	16,0	3,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

§ 1761. Le premier lait que fournissent les mamelles après le part, est appelé *colostrum;* il diffère beaucoup, par son aspect, du

lait qui vient quelques jours après; il est moins fluide, présente la consistance du sérum, et est de couleur jaunâtre. On y remarque, au microscope, des globules de graisse, du mucus, et des granules de forme irrégulière. On attribue au colostrum des propriétés purgatives, qui débarrassent l'enfant du méconium amassé dans ses intestins.

Sucre de lait, $C^{24}H^{24}O^{24}$.

§ 1762. On extrait le sucre de lait ou *lactine*, en versant, dans du lait, un acide qui détermine la coagulation du caséum, puis filtrant, et évaporant la liqueur jusqu'au degré de concentration convenable. Cette liqueur abandonne alors, successivement, le sucre de lait, qui forme, sur les parois des vases, des croûtes cristallines, demi-transparentes et très-dures. Le sucre de lait se prépare surtout en Suisse, où l'on utilise ainsi les liqueurs qui restent après la séparation du beurre et celle du caséum, dans la fabrication du fromage de Gruyère.

Le sucre de lait a une saveur douce et agréable; c'est à sa présence que le lait doit sa saveur sucrée. Il exerce vers la droite la rotation du plan de polarisation. Chauffé à 120°, il perd 2 éq. d'eau sans se fondre; à 150° il en perd encore 3 éq., et sa composition est alors représentée par la formule $C^{24}H^{19}O^{19}$; c'est aussi celle qu'il présente lorsqu'il est combiné avec l'oxyde de plomb. Le sucre de lait se dissout dans 6 parties d'eau froide, et dans 2 parties d'eau bouillante, il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus le changent en glucose. L'acide azotique, chauffé avec du sucre de lait, donne de l'acide oxalique et de l'acide mucique; la production de ce dernier acide distingue le sucre de lait des autres sucres que nous avons décrits. Le sucre de lait éprouve la fermentation alcoolique, la fermentation lactique, ou la fermentation butyrique, selon la nature du ferment, et les circonstances dans lesquelles il est placé. Le caséum et les matières albuminoïdes du lait suffisent pour déterminer ces diverses fermentations. Si l'on maintient à 40° la température du lait frais, le sucre de lait éprouve la fermentation alcoolique; mais si l'on expose préalablement le lait, pendant quelque temps, à l'air, le caséum s'altère, et détermine la fermentation lactique. Il est à remarquer que l'acide lactique $C^6H^5O^5.HO$ présente la même composition élémentaire que le sucre de lait; l'on peut donc admettre que celui-ci n'éprouve, dans la fermentation lactique, qu'une modification isomérique

Caséum, ou caséine.

§ 1763. Pour séparer le caséum du lait, on y verse une certaine quantité d'acide sulfurique, lequel forme, avec le caséum, une combinaison insoluble, qui se précipite en grumeaux, entraînant la plus grande partie de la matière butyreuse. On recueille ce précipité sur un filtre, et on le lave à l'eau distillée, puis on le traite par une dissolution de carbonate de soude, qui dissout la matière caséeuse en formant une liqueur sirupeuse et trouble. Si l'on maintient celle-ci, pendant quelque temps, à une température de 20 à 25°, la matière grasse vient former une couche à la surface. On décante, à l'aide d'un siphon, le liquide aqueux inférieur, et l'on y verse de l'acide sulfurique, qui précipite de nouveau le caséum. On fait bouillir ce précipité avec de l'eau, pour enlever l'acide sulfurique; une portion du caséum se dissout alors, mais elle se précipite de nouveau si l'on sature, avec précaution, par du carbonate de soude, la liqueur acide. Le caséum est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée, puis, après dessiccation, avec l'alcool et l'éther qui dissolvent le reste des matières grasses. On regarde alors ce caséum comme pur, mais on n'a aucun caractère pour décider si c'est une matière unique.

Le caséum est une substance blanche, ressemblant, par son aspect, à l'albumine coagulée mais pulvérulente. Il est inodore, sans saveur, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il rougit toujours le tournesol, mais il est difficile de décider si cette réaction lui est propre. Il se dissout dans les liqueurs alcalines, d'où les acides le précipitent de nouveau. Les acides précipitent presque tous le caséum du lait, mais le précipité, qui est une combinaison du caséum avec l'acide, se redissout dans un excès d'acide. Les combinaisons sulfurique et chlorhydrique sont les moins solubles; lorsqu'on les décompose par les carbonates alcalins, ou par le carbonate de baryte ou de chaux, la caséine se dissout et se combine avec une portion de la base.

Fabrication du beurre.

§ 1764. Le beurre n'est autre chose que la réunion des globules graisseux du lait: on le prépare au moyen de la crème qui se forme à la surface de ce liquide lorsqu'il est abandonné au repos. On verse cette crème dans des vases appelés *barattes*, et dont les formes sont très-différentes dans les diverses contrées. Une des meilleures

barattes consiste en un petit tonneau, tournant autour de son axe horizontal et muni, à l'intérieur, de plusieurs ailettes et d'une large ouverture sur son contour. On fait tourner la baratte d'un mouvement peu rapide, les petits globules graisseux du lait s'accolent et forment, au bout de quelque temps, des grains de beurre, qui se séparent du liquide aqueux, le *lait de beurre*, renfermant le caséum, le sucre de lait, et les autres principes solubles. On arrête alors la baratte, on détache la plaque qui en ferme l'ouverture, et on la remplace par une mousseline claire maintenue par une toile métallique. Après quelques tours, très-lents, de la baratte, le lait de beurre s'est écoulé en grande partie; on le remplace par de l'eau pure, et l'on fait tourner de nouveau. On réitère ces lavages à l'eau, jusqu'à ce que celle-ci en sorte limpide. Le beurre est alors complétement rassemblé en masse, et peut être enlevé de la baratte.

Le beurre pur doit être considéré comme un mélange de margarine, d'oléine, et de petites quantités de butyrine, de caprine et de caproïne.

La bonne qualité du beurre dépend, non-seulement des qualités du lait, mais encore de la fabrication; il est essentiel d'employer la crème fraîche, mais cela ne peut se faire que dans les grandes fermes, car, dans les petites, on est obligé de rassembler la crème pendant plusieurs jours pour en avoir une quantité suffisante pour le barattage. Le beurre se conserve d'autant plus longtemps qu'il a été mieux débarrassé du lait de beurre; les principes caséeux et albuminoïdes de ce lait de beurre s'altèrent les premiers ; ils déterminent des fermentations acides qui séparent l'acide butyrique et les autres acides volatils qui donnent au beurre rance son odeur désagréable. On s'oppose à la décomposition de ces substances en ajoutant du chlorure de sodium, c'est-à-dire en *salant le beurre*.

Fabrication du fromage.

§ 1765. Le fromage est un mélange, à proportions variables, de matière caséeuse coagulée et de beurre. Il se prépare ordinairement au moyen du lait écrémé, et déjà dépouillé, par conséquent, de la plus grande partie de ses matières grasses. Suffisamment comprimé, il est dur, translucide, jaunâtre, et doué d'un éclat gras qui tient au beurre contenu, lequel peut en être facilement séparé par l'éther. La matière caséeuse se sépare à l'état de fromage lorsqu'on abandonne le lait, pendant quelque temps, et à une température un peu élevée, au contact de la membrane muqueuse de l'estomac des jeunes veaux, qu'on nomme *présure*, ou *caillette*. On a donné

le nom de *chymosine* au principe actif de la présure, mais ce principe n'a pas encore été isolé avec certitude, et l'on ne connaît rien de précis sur son mode d'action. En maintenant la température à 25 ou 30°, la matière caséeuse se prend en masse ; on agite continuellement pendant quelque temps jusqu'à ce que la masse ait acquis une consistance convenable ; on l'enlève sur une toile, on la place avec cette toile dans un moule, et on la laisse égoutter. Si l'on cherche à obtenir un fromage dur, et qui puisse se conserver longtemps, on comprime la matière dans le moule avec une presse, afin d'en faire sortir la plus grande partie du liquide. On porte ensuite les fromages dans une cave sur des planches, où on les abandonne plus ou moins longtemps à eux-mêmes, en les saupoudrant fréquemment sur toutes leurs faces, de sel marin.

Les diverses espèces de fromages dépendent, à la fois, de la nature du lait qui est employé à leur préparation, de la proportion de crème qu'on y a laissée, enfin des procédés de fabrication.

EXCRÉTIONS DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

§ 1766. Il sort du corps de l'animal un grand nombre de produits qui ont échappé à l'assimilation. L'eau qui se trouvait dans les aliments ingérés et dans les boissons, celle qui s'est formée dans les réactions chimiques qui ont lieu dans l'économie animale, sont expulsées, soit dans les urines, soit dans les excréments ou *fèces* du canal intestinal, soit par la transpiration, soit enfin, à l'état de vapeur, avec les gaz chauds qui sortent des voies aériennes par l'acte de la respiration. Les urines renferment des matières solides, mais en dissolution, et qui proviennent de diverses réactions chimiques effectuées sous l'influence de l'action vitale. Les excréments du canal intestinal se composent de matières insolubles, et de substances en dissolution dans l'eau. Enfin, il s'échappe souvent, du canal intestinal, des gaz, appelés *gaz intestinaux*, et qui se développent dans les réactions chimiques de l'estomac et des intestins.

Nous aurons donc à examiner successivement :

1° L'urine des animaux ;

2° Les excréments, ou fèces ;

3° Les gaz intestinaux ;

4° La sueur,

5° Et les produits gazeux, formés dans l'acte de la respiration.

Ces derniers produits ont déjà été étudiés par nous ; nous n'avons donc à nous occuper que des quatre premiers.

Urine.

§ 1767. L'urine se forme aux dépens du sang, par une analyse spéciale que celui-ci éprouve dans les reins. Sa composition est très-différente dans les divers animaux, mais ces différences dépendent surtout de l'alimentation. Chez les mammifères carnassiers, l'urine renferme, outre les sels minéraux, les matières albumineuses et mucilagineuses, deux substances particulières, l'*urée* et *l'acide urique*. L'urée y forme souvent, à elle seule, plus de la moitié des substances solides. Les urines des herbivores renferment beaucoup moins d'urée, mais elle y est remplacée par une quantité considérable d'un acide particulier, l'*acide hippurique*. Les urines de tous les mammifères à l'état d'inanition sont semblables, elles se rapprochent de celles des animaux nourris de viande ; on conçoit qu'il en doit être ainsi, puisque l'animal à l'inanition n'entretient sa vie qu'aux dépens de sa propre substance. Les oiseaux et les poissons n'ont pas d'appareil particulier pour la sortie de l'urine; celle-ci est évacuée avec les excréments. L'urine des batraciens, des grenouilles, par exemple, est très-liquide, mais ne renferme que des traces d'urée; celle des reptiles est presque solide, et se compose, en grande partie, d'acide urique.

La quantité d'urine rendue par un même mammifère est très-variable, suivant l'alimentation; et, pour une même alimentation, elle varie également selon la température ambiante, l'état de repos ou de mouvement, et selon l'état pathologique du sujet. Le volume de l'urine évacuée dans le même temps est d'autant plus grand que la transpiration est plus faible; ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, les urines sont plus abondantes pendant l'hiver que pendant l'été, dans les climats froids que dans les climats chauds. La composition chimique de l'urine n'est pas moins variable pour le même individu; celle qui se forme pendant la digestion est toujours plus riche en urée. Moyennement, l'homme adulte produit, en 24 heures, de 30 à 40 gr. d'urée, qui sont évacués par les urines.

Nous allons décrire, avec quelque détail, les principales substances organiques qui se trouvent dans les urines des animaux; ces substances présentent de l'intérêt, non-seulement pour le physiologiste, mais encore pour le chimiste, car elles se prêtent à une foule de métamorphoses curieuses.

Urée, $C^2H^4Az^2O^2$.

§ 1768. Nous avons vu (§ 1553) comment on obtenait l'urée par la transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque. Pour extraire l'urée de l'urine, on évapore au bain-marie de l'urine fraîche jusqu'à ce qu'elle soit réduite au $\frac{1}{10}$ de son volume; on la laisse refroidir, et l'on y verse, peu à peu, de l'acide azotique bien débarrassé d'acide azoteux, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. L'urée forme ainsi une combinaison avec l'acide, l'*azotate d'urée*, qui est très-peu soluble à froid, et se dépose en petits cristaux. On recueille ces cristaux sur un filtre, on les lave avec une petite quantité d'eau froide, et on les exprime dans du papier buvard. Ces cristaux sont colorés; on les redissout dans l'eau bouillante, on fait bouillir, pendant quelques intants, la liqueur avec du noir animal, bien privé de sels calcaires par l'action de l'acide chlorhydrique, et on laisse cristalliser de nouveau le sel, par refroidissement. Pour obtenir l'azotate d'urée complétement pur, il faut lui faire subir plusieurs cristallisations successives. On décompose ensuite l'azotate d'urée, en traitant sa dissolution par du carbonate de baryte; l'urée devient libre, et reste dans la liqueur avec l'azotate de baryte qui vient de se former. On évapore la liqueur à siccité, et l'on reprend le résidu par de l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'urée, laquelle se dépose, par le refroidissement ou l'évaporation, en longs cristaux prismatiques.

Nous avons vu (§ 1553) que l'acide hypoazotique détruit promptement l'urée, et la transforme en eau, en acide carbonique et en azote. L'azotite de mercure, dissous dans l'acide azotique, décompose aussi, à la température de l'ébullition, l'urée en acide carbonique, et en azote; les autres substances de l'urine, ne dégageant pas d'acide carbonique dans cette circonstance, on peut employer cette réaction pour doser très-exactement la quantité d'urée qui existe dans une urine; il suffit de recueillir l'acide carbonique dans un appareil à boules, pesé, renfermant une dissolution concentrée de potasse caustique; l'augmentation de poids que subit cet appareil, multiplié par le nombre 1,371, donne le poids de l'urée.

Nous avons vu (§ 1553) qu'une ébullition prolongée d'une dissolution d'urée avec les alcalis caustiques ou les acides minéraux, transformait l'urée en carbonate d'ammoniaque avec assimilation des éléments de 4 éq. d'eau. La même transformation s'opère sur l'urée dissoute dans l'urine, quand on abandonne pendant quelques jours celle-ci à elle-même; cet effet est produit alors par les

matières albuminoïdes de l'urine, qui exercent sur l'urée une action spéciale de fermentation. C'est par suite de cette décomposition, que les urines putréfiées sont fortement ammoniacales.

Acide urique, $C^{10}H^4Az^4O^6$.

§ 1769. L'urine normale de l'homme renferme ordinairement, pour 30 parties d'urée, 1 partie d'acide urique; cette quantité est, d'ailleurs, assez variable selon l'alimentation. L'acide urique étant fort peu soluble dans l'eau, se dépose souvent, pendant le refroidissement de l'urine, sous forme de petits cristaux grenus, ordinairement colorés en rouge. Les excréments des oiseaux et des serpents en renferment des quantités très-considérables. Le *guano*, que l'on emploie depuis quelques années comme engrais dans l'agriculture, et qui n'est formé, du reste, que par des excréments d'oiseaux de mer, contient aussi une proportion considérable d'acide urique.

Dans les laboratoires, on prépare ordinairement l'acide urique avec les excréments du serpent boa. A cet effet, on chauffe ces excréments, pulvérisés, avec une dissolution de potasse, qui dissout l'acide urique et quelques autres substances. On filtre la liqueur, et l'on y verse un excès d'acide chlorhydrique; l'acide urique se précipite presque complétement, car il exige environ 1000 parties d'eau pour se dissoudre. On purifie cet acide en répétant plusieurs fois sa dissolution dans les alcalis, et sa précipitation par l'acide chlorhydrique.

L'acide urique, pur, forme des petites lamelles cristallines, blanches, douces au toucher, sans odeur ni saveur; il rougit faiblement le tournesol, et se combine avec toutes les bases, mais les urates alcalins sont seuls solubles. Cet acide est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

§ 1770. Les réactifs oxydants décomposent l'acide urique d'une manière très-remarquable; on a obtenu ainsi une foule de substances nouvelles, dont nous ne pouvons dire ici que quelques mots.

En chauffant de l'eau, renfermant de l'acide urique en suspension, avec de l'oxyde puce de plomb, l'acide urique se dissout avec un dégagement abondant d'acide carbonique, et la liqueur laisse déposer, par refroidissement, une substance neutre $C^4H^3Az^2O^3$, qui avait déjà été trouvée dans l'eau de l'amnios de la vache, et que l'on avait nommée *allantoïne*. Cette substance cristallise en prismes blancs, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Chauffée avec de l'acide azotique, elle donne une quantité considérable d'azotate d'urée; avec l'acide chlorhydrique elle produit du

chlorhydrate d'urée; dans les deux cas, il se forme, en même temps, un acide particulier, l'*acide allanturique* $C^{10}H^7Az^4O^9$, lequel prend également naissance quand on fait bouillir l'acide urique, ou l'allantoïne, avec de l'eau et de l'oxyde puce de plomb.

Si l'on chauffe l'acide urique avec 4 fois son poids d'acide azotique d'une densité de 1,4, l'acide urique se dissout avec effervescence, et la liqueur abandonne, en refroidissant, une substance cristallisée, l'*alloxane* $C^8H^4Az^2O^{10}$, qui rougit le tournesol. Cette substance, traitée à froid par les alcalis, se transforme en un acide, l'*acide alloxanique* C^4HAzO^4, qui cristallise en aiguilles, et forme des sels parfaitement définis. L'alloxanate de baryte, que l'on peut préparer directement en chauffant jusqu'à 60° un mélange d'alloxane et d'un excès de baryte, se décompose, à la température de l'ébullition, en carbonate de baryte, et en un nouveau sel de baryte, le *mésoxalate de baryte* $2BaO.C^3O^4$, dont on peut séparer l'acide mésoxalique par l'acide sulfurique. L'acide mésoxalique, cristallisé, a pour formule $C^3O^4.2HO$; ses 2 éq. d'eau sont de l'eau basique, et l'acide anhydre, tel qu'il existe dans les sels, ne contient que du carbone et de l'oxygène.

L'acide alloxanique seul, soumis à l'ébullition pendant quelque temps avec l'eau, abandonne de l'acide carbonique, et se partage en deux substances: l'*acide leucoturique* $C^6H^3Az^2O^6$, qui se précipite presque complétement, pendant le refroidissement de la liqueur, en petits cristaux blancs, grenus; et la *difluane* $C^6H^4Az^2O^8$, substance neutre, très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool absolu, et qui donne de l'alloxane quand on la traite par l'acide azotique.

Enfin, lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alloxane avec un excès d'ammoniaque, il se forme un acide jaune azoté, l'*acide mycomélinique* $C^{16}H^{10}Az^8O^{10}$, presque insoluble dans l'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau bouillante. Il forme, avec les bases, des sels jaunes.

Nous avons vu, qu'en chauffant l'acide urique avec 4 fois son poids d'acide azotique, on obtenait de l'alloxane $C^8H^4Az^2O^{10}$; si l'on double la quantité d'acide azotique, et que l'on prolonge l'action, ou si l'on chauffe l'alloxane avec cet acide, il se forme une nouvelle substance, l'*acide parabanique* $C^6Az^2O^4.2HO$ qui reste en dissolution, mais se dépose, par évaporation, en lames cristallines incolores. L'acide parabanique, chauffé avec un excès d'ammoniaque, se change en *acide oxalurique* $C^6Az^2H^3O^7.HO$, qui, lui-même, par une ébullition prolongée avec l'eau, se dédouble en acide oxalique, et oxalate d'urée.

En faisant agir successivement l'acide sulfureux et l'ammoniaque

sur l'alloxane, on donne naissance à un nouvel acide, de composition très-complexe, l'*acide thionurique* $C^8H^8Az^3O^{14}S^2$. A cet effet, on ajoute, à froid, de l'acide sulfureux à une dissolution aqueuse concentrée, d'alloxane, jusqu'à ce que celle-ci en conserve l'odeur, on sature avec du carbonate d'ammoniaque, puis on verse de l'ammoniaque caustique, et l'on porte à l'ébullition ; le thionurate d'ammoniaque cristallise pendant le refroidissement. En versant dans la dissolution de ce sel, de l'acétate de plomb, on précipite du thionurate de plomb, qui, décomposé par l'acide sulfhydrique, donne l'acide thionurique libre Cet acide cristallise en petites aiguilles qui rougissent fortement le tournesol.

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution bouillante de thionurate d'ammoniaque, il se dépose des petites aiguilles soyeuses, très-fines, d'une nouvelle substance, l'*uramile* $C^8H^6Az^3O^6$, qui, très-peu soluble dans l'eau chaude, et à peu près insoluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'ammoniaque. Sa dissolution ammoniacale se colore, à l'air, en rouge pourpre, et abandonne ensuite des aiguilles cristallines vertes d'un éclat métallique. L'acide azotique la transforme en alloxane.

En ajoutant de l'acide sulfurique à la dissolution de thionurate d'ammoniaque, on n'obtient plus d'uramile, mais de l'*acide uramilique* $C^{16}H^{10}Az^5O^{15}$, qui se dépose, pendant l'évaporation au bain-marie, sous forme de cristaux prismatiques ou d'aiguilles soyeuses, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. L'acide uramilique forme, avec les bases, des sels cristallisables.

En traitant l'acide urique par une dissolution aqueuse de chlore, ou en le faisant bouillir avec 32 parties d'eau, à laquelle on ajoute goutte à goutte, de l'acide azotique jusqu'à ce que l'acide urique soit dissous, on le transforme en une substance neutre, l'*alloxantine* $C^8H^5Az^2O^{10}$, qui se dépose, pendant l'évaporation de la liqueur, en cristaux incolores ou légèrement jaunâtres, qui se colorent en rouge au contact de l'air en présence de l'ammoniaque, et prennent un reflet métallique. Les réactifs oxydants transforment l'alloxantine en alloxane. On obtient également l'alloxantine en traitant l'alloxane par les corps réducteurs, notamment par l'acide sulfhydrique, le protochlorure d'étain, le zinc en présence de l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'alloxane est transformée en alloxantine par l'acide sulfhydrique, si l'on porte la liqueur à l'ébullition, en maintenant le courant du gaz sulfhydrique, on obtient un nouvel acide, l'*acide dialurique* $C^8H^4Az^2O^8$, qui se dépose en cristaux par refroidissement. Cet acide jouit de propriétés acides énergiques.

La plupart des produits dérivés de l'acide urique donnent nais-

sance, en présence de l'ammoniaque, à une substance neutre, la *murexide* $C^{12}H^6Az^5O^8$, remarquable par sa belle couleur rose. Pour la préparer facilement, on dissout ensemble, dans l'eau bouillante, 1 partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine ; lorsque la liqueur est refroidie à 70°, on y verse du carbonate d'ammoniaque, sans en mettre en excès. La liqueur laisse alors déposer une abondante cristallisation de murexide. La murexide est peu soluble dans l'eau, mais elle la colore en pourpre intense; ses cristaux sont rouges, et présentent le reflet verdâtre des ailes de cantharides. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

La murexide se décompose par les alcalis, et par les acides, en plusieurs produits, parmi lesquels on a distingué l'urée, l'alloxane, l'alloxantine, et une nouvelle substance cristalline, la *murexane* $C^6H^4Az^2O^8$, qui cristallise en petites paillettes soyeuses, incolores, et presque insolubles dans l'eau. Soumises à l'action de l'air et des vapeurs ammoniacales, cette substance prend une belle couleur rouge, en se changeant en murexide; elle présente donc, alors, un phénomène analogue à celui de l'orcine incolore, qui, dans les mêmes circonstances, se change en orcéine colorée.

Lorsqu'on évapore rapidement, par ébullition, une dissolution d'alloxantine dans l'acide chlorhydrique, et qu'on laisse refroidir, la liqueur dépose des cristaux d'un nouvel acide, l'*acide alliturique* $C^6H^3Az^2O^5.HO$. Si l'on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide azotique étendu, et qu'on traite, aussitôt que l'alloxantine est dissoute, la liqueur par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'alloxane, qui se dépose. La liqueur décantée, étant mélangée avec de l'acide azotique, laisse déposer un sel ammoniacal, formé par un nouvel acide, l'*acide dilituríque*, dont on ne connaît pas encore la composition.

§ 1771. L'énumération rapide que nous venons de faire des nombreux produits qu'on a dérivés, jusqu'à ce jour, de l'acide urique, est très-propre à montrer l'extrême mobilité de certains groupements moléculaires organiques.

Acide hippurique, $C^{18}H^8AzO^5.HO$.

§ 1772. L'acide hippurique existe dans les urines des animaux herbivores, et dans celle des jeunes enfants. Pour le préparer, on évapore de l'urine de cheval fraîche, jusqu'au huitième de son volume, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique; la liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux colorés d'acide hippurique impur. On redissout ces cristaux dans l'eau bouillante,

et l'on décolore la liqueur par le noir animal ; en refroidissant, elle abandonne des cristaux prismatiques blancs, d'acide hippurique très-pur. L'acide hippurique est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide ; il se dissout en grande quantité dans l'alcool, mais il est presque insoluble dans l'éther ; il forme, avec les bases, des sels remarquables par leurs belles cristallisations. L'acide hippurique produit, dans une foule de circonstances, de l'acide benzoïque. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis il se décompose en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique, à une abondante sublimation d'acide benzoïque, et à plusieurs autres substances dont on ne connaît pas encore la nature.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide hippurique avec des acides énergiques, l'acide hippurique éprouve une décomposition très-remarquable, que nous avons déjà mentionnée (§ 1692) ; il se dédouble en glycocolle et en acide benzoïque :

$$C^{18}H^{9}AzO^{6}.HO + 2HO = C^{14}H^{5}O^{3}.HO + C^{4}H^{4}AzO^{3}.HO.$$

L'acide hippurique fournit également de l'acide benzoïque quand on le traite par des réactifs oxydants, par exemple, quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse avec de l'oxyde puce de plomb, ou avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ; il se dégage, en même temps, de l'acide carbonique. Il produit encore de l'acide benzoïque quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique, à une température supérieure à 120°.

Enfin, l'acide hippurique éprouve, sous l'influence de certains ferménts, une décomposition qui donne naissance à de l'acide benzoïque. Ces ferments existent naturellement dans l'urine des herbivores ; et, si l'on abandonne de l'urine de cheval à la putréfaction, et qu'on la concentre ensuite par évaporation, on en sépare une cristallisation abondante d'acide benzoïque. C'est un procédé économique pour préparer ce dernier acide ; il existe même, souvent tout formé, quoiqu'en petite quantité, dans l'urine des herbivores.

Réciproquement, l'acide benzoïque se change facilement, dans l'économie animale, en acide hippurique. Si l'on avale une petite quantité d'acide benzoïque mêlée à des aliments, on retrouve, dans l'urine provenant de la digestion de ces aliments, une quantité notable d'acide hippurique. L'urine de l'homme, dans les conditions normales, renferme presque toujours une très-petite quantité d'acide hippurique.

Analyse de l'urine.

§ 1773. On recherche ordinairement dans l'urine de l'homme, l'urée, l'acide urique et les sels; les autres principes, tels que la créatine, l'acide hippurique, les matières albuminoïdes, y existent généralement en trop petite proportion pour qu'on puisse en faire une détermination quantitative précise.

Pour obtenir l'urée, on évapore l'urine à une basse température, on reprend par l'alcool, qui dissout l'urée avec une petite quantité de matière indéterminée; l'acide urique, les urates et les sels minéraux restent dans le résidu. On évapore à siccité, à une très-douce chaleur, on reprend par un peu d'acide azotique étendu, et l'on évapore de nouveau; il reste de l'azotate d'urée, que l'on pèse. Il est cependant toujours à craindre qu'une portion de l'urée ne se détruise pendant cette évaporation, parce qu'il peut se former un peu d'acide azoteux, par la réaction des matières organiques étrangères sur l'acide azotique, et nous avons vu (§ 1768) que l'acide azoteux détruit l'urée avec une extrême facilité. Il est donc plus exact de doser l'urée par la quantité d'acide carbonique qui se dégage lorsqu'on décompose un poids connu d'urine par une dissolution mixte d'azotate et d'azotite de mercure (§ 1768).

Pour séparer l'acide urique, on verse de l'acide chlorhydrique sur le résidu de l'urine qui ne s'est pas dissous dans l'alcool, et l'on reprend par de l'alcool faible en quantité suffisante; les sels minéraux se dissolvent complétement, et l'acide urique reste seul; on le pèse après dessiccation.

On obtient les sels minéraux en évaporant une autre portion d'urine, et incinérant le résidu. Il faut nécessairement avoir égard aux altérations que les sels primitifs ont pu subir par le grillage.

Nous avons dit que l'urée formait plus que la moitié du résidu de l'évaporation de l'urine; comme cette substance contient environ le tiers de son poids d'azote, on voit que la plus grande partie de l'azote des aliments s'y trouve renfermée. La proportion d'urée et d'acide urique est beaucoup plus grande avec une alimentation animale qu'avec l'alimentation végétale.

§ 1774. L'urine subit des modifications considérables dans les diverses maladies, et son examen fournit au médecin des diagnostics précieux pour reconnaître les altérations survenues dans l'économie. Dans une maladie particulière, appelée *diabète sucré*, les urines se chargent d'une proportion considérable d'un sucre fermentescible, nommé *sucre de diabète*, et qui paraît identique avec

la glucose. Les individus affectés de cette maladie souffrent constamment de la soif, boivent beaucoup, et rendent des quantités considérables d'urine. Pour séparer le sucre, on évapore l'urine au bain-marie, et l'on reprend le résidu par de l'alcool faible qui dissout la matière sucrée. On décolore la liqueur par le noir animal, on la rapproche par évaporation, jusqu'à consistance sirupeuse, et on la maintient pendant longtemps à une basse température; le sucre se dépose en mamelons; on le lave avec de l'alcool absolu, et on le purifie par de nouvelles cristallisations.

La proportion du sucre qui se trouve dans les urines diabétiques peut être déterminée très-exactement par les procédés optiques. (Voy. la note de la page 145.)

Calculs de la vessie.

§ 1775. Il se développe fréquemment dans la vessie des concrétions qui acquièrent quelquefois des dimensions considérables; on les appelle *calculs de la vessie*, ou *calculs urinaires*. Ces calculs sont formés par des matières très-diverses. On distingue :

1° Les calculs d'acide urique, qui sont les plus communs; on les reconnaît aux propriétés physiques et chimiques de l'acide urique, notamment à la propriété de se dissoudre dans l'acide azotique, et de donner une coloration rose lorsqu'on évapore cette dissolution en présence de l'ammoniaque;

2° Les calculs d'urate d'ammoniaque, qui présentent avec l'acide azotique, les mêmes phénomènes que les calculs d'acide urique libre, mais qui dégagent, en outre, de l'ammoniaque quand on les chauffe avec la potasse;

3° Les calculs de phosphate de chaux, qui se dissolvent facilement, et sans effervescence, dans l'acide chlorhydrique étendu; en ajoutant à la liqueur un excès de sesquioxyde de fer, puis sursaturant par de l'ammoniaque parfaitement caustique, l'acide phosphorique se précipite complétement, en combinaison avec le sesquioxyde de fer (§ 865); la chaux reste en dissolution, et l'on peut la précipiter par de l'oxalate d'ammoniaque;

4° Les calculs de phosphate ammoniaco-magnésien, qui se dissolvent également, avec facilité, dans l'acide chlorhydrique étendu. Après avoir précipité, comme pour les calculs précédents, l'acide phosphorique en combinaison avec le sesquioxyde de fer, on verse du carbonate ou de l'oxalate d'ammoniaque, qui précipitent la chaux, s'il y en a; la magnésie reste en dissolution, et peut être séparée par les procédés que nous avons indiqués (§ 592). On sé-

pare l'ammoniaque en chauffant une autre portion du calcul avec de la potasse hydratée. La plupart des calculs urinaires sont complexes ; ils sont composés d'un noyau plus ou moins considérable, d'acide urique, autour duquel se sont formées des concrétions concentriques de phosphate de chaux, et de phosphate ammoniaco-magnésien ;

5° Les calculs d'oxalate de chaux, appelés aussi *calculs muraux*, parce que leur surface, rugueuse et mamelonnée, leur donne l'aspect d'une mûre ; ils se dissolvent difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais facilement dans l'acide azotique concentré, lequel transforme l'acide oxalique en acide carbonique. On sépare la chaux par les procédés que nous avons indiqués (§ 591). Si l'on chauffe ces calculs avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage un mélange gazeux, inflammable, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

6° Les calculs de *cystine*. Ces calculs sont fort rares; ils sont formés par une matière organique sulfurée, qui se reconnaît facilement à ses propriétés chimiques.

La cystine s'obtient à l'état de pureté en dissolvant, dans l'ammoniaque, les calculs cystiques pulvérisés, filtrant la dissolution, puis évaporant; la cystine se sépare en petits cristaux qui ne retiennent pas d'ammoniaque. La composition de la cystine correspond à la formule $C^6H^6AzO^4S^2$. C'est une substance incolore, cristalline, sans odeur, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvant facilement dans l'ammoniaque; elle joue, par rapport aux acides, le rôle d'une base faible ; elle s'y dissout facilement, mais ne forme pas de combinaisons stables.

Sueur.

§ 1776. La sueur est un liquide, à réaction acide, qui sort par des ouvertures spéciales de la peau ; elle renferme quelques matières animales indéterminées, et des sels minéraux parmi lesquels on a reconnu le chlorure de sodium, le chlorhydrate d'ammoniaque, les sulfates et phosphates de potasse et de soude, le phosphate de chaux et des traces d'oxyde de fer.

Excréments.

§ 1777. Les excréments des mammifères se composent, en grande partie, des matières alimentaires qui, dans leur parcours à travers l'estomac et les intestins, ont échappé à la liquéfaction ; on y trouve, en outre, des matières grasses, et plusieurs substances, solubles et

insolubles, dont la nature n'a pas été déterminée. Chez l'enfant nouveau-né, le canal intestinal contient une matière brune, le *méconium*; l'enfant rend cette matière dans les premiers jours de sa vie aérienne, et ses excréments changent promptement de nature, lorsqu'il se nourrit de lait. Le méconium renferme une proportion notable de cholestérine, et d'une substance analogue au caséum du lait.

Les oiseaux évacuent leurs urines et leurs excréments par le même canal; on y trouve beaucoup d'acide urique et des substances indéterminées.

Gaz intestinaux.

§ 1778. Pendant la digestion, il se dégage toujours des gaz, mais leur quantité est variable selon l'alimentation, et la disposition particulière des invidus. Ces gaz sont essentiellement composés d'azote, d'acide carbonique, d'hydrogène, d'hydrogènes carbonés et, souvent, d'une petite quantité d'acide sulfhydrique. Les proportions de ces gaz varient d'ailleurs entre des limites très-étendues.

FABRICATION DES PRINCIPAUX PRODUITS, D'ORIGINE ORGANIQUE, EMPLOYÉS DANS LES ARTS OU POUR LES USAGES DOMESTIQUES.

§ 1779. Nous terminerons ce cours par la description succincte de la fabrication des principaux produits organiques qui sont employés dans les arts ou pour des usages domestiques Nous n'insisterons, dans cette description, que sur les principes chimiques généraux de ces diverses fabrications, et nous ne nous arrêterons pas à la partie mécanique qui est étrangère à notre sujet, et qui exigerait des développements qu'il nous serait impossible de donner ici.

Fabrication du pain.

§ 1780. Le pain se fabrique avec les *farines* des céréales, c'est-à-dire avec les produits de la mouture de ces graines, débarrassés, par un tamisage ou *blutage*, des parties corticales appelées son. Le son contient encore une proportion notable d'amidon, et de substances nutritives; mais la matière ligneuse qui forme l'enveloppe du grain, et qui est d'une digestion difficile, s'y trouve dans la pro-

portion de 8 centièmes. Cette proportion varie d'ailleurs selon le blutage.

On emploie principalement, à la fabrication du pain, la farine de froment, qui est la plus riche en gluten ; néanmoins, dans les pays où les terres sont trop légères pour porter le blé, et dans ceux où elles sont pauvres et où les fumiers manquent, on a recours aux farines d'orge, de seigle, ou à des mélanges de ces céréales, appelés *méteil*, que l'on obtient en les semant ensemble. Souvent aussi, on ajoute à la farine de froment un peu de farine de seigle pour donner plus de goût au pain.

Voici la composition moyenne des principales farines de froment consommées en France.

	Farine brute de froment indigène..	Farine de blé dur d'Odessa.	Farine de blé tendre d'Odessa.
Eau.............. .	10,0	12,0	10,0
Gluten sec	11,0	14,6	12,0
Amidon............	71,0	57,6	63,3
Glucose............	4,7	8,5	7,4
Dextrine...........	3,3	5,0	5,8
Son resté sur le tamis.	0,0	2,3	1,5
	100,0	100,0	100,0

§ 1781. Les diverses opérations de la panification sont : l'hydratation, le pétrissage, la fermentation, l'apprêt et la cuisson. Par l'hydratation, on pénètre d'eau l'amidon et le gluten, et on dissout les principes solubles, tels que la dextrine, la glucose et les substances albuminoïdes ; mais la pâte, simplement pétrie avec de l'eau, donnerait un pain compacte, d'une digestion difficile ; pour donner à la mie la consistance légère et boursouflée que nous voyons au pain bien fabriqué, il faut incorporer à la pâte un ferment qui agisse sur la dextrine et la glucose, en opérant la fermentation alcoolique. Les gaz qui se dégagent pendant cette fermentation, boursouflent la pâte à laquelle le gluten donne de l'élasticité, et, si elle est bien faite, toutes les petites bulles gazeuses restent emprisonnées dans le pain. Le ferment s'obtient ordinairement en prélevant, à la fin de chaque opération, une portion de la pâte et en l'abandonnant, pendant quelque temps, à elle-même ; le ferment s'y développe alors, et la pâte prend le nom de *levain*. Dans les grandes villes, où il existe des brasseries, on ajoute au levain une certaine quantité de levure de bière qui lui donne beaucoup d'énergie ; mais il ne faut pas en ajouter trop, car le pain en conserverait une odeur désagréable.

Voici les procédés de la boulangerie de Paris. Le levain aban-

donné, pendant 7 à 8 heures, dans un endroit où la température est douce et uniforme, se boursoufle visiblement et dégage une odeur alcoolique, il constitue alors ce qu'on appelle le *levain de chef*. On le pétrit avec une suffisante quantité d'eau et de farine pour doubler son volume, en lui conservant la consistance d'une pâte ferme, et on l'abandonne encore pendant 6 heures. Après ce temps, la pâte est devenue *levain de première ;* on y ajoute une nouvelle quantité d'eau et de farine, et on malaxe de nouveau ; la proportion d'eau ajoutée doit être plus considérable que pour le levain de première, afin d'avoir une pâte plus molle. Cette nouvelle opération donne le *levain de seconde*. Enfin, on fait au levain de seconde une addition semblable à celle que l'on a faite au levain de première ; on travaille la pâte avec beaucoup de soin, et l'on obtient le *levain de tous points*, dont le volume, en hiver, doit être, à peu près, la moitié de celui de la pâte destinée à l'enfournement ; et le tiers seulement en été. On ajoute ordinairement une certaine quantité de sel pour relever le goût du pain. Dans les boulangeries de Paris, on emploie ½ kil. de sel pour un sac contenant 150 kil. de farine.

Cela fait, on procède au pétrissage. On verse d'abord, sur le levain, la quantité d'eau nécessaire à la formation de la pâte ; on malaxe longtemps, pour obtenir une pâte fluide, parfaitement homogène, à laquelle on ajoute, successivement, la farine. Cette opération s'appelle la *frase*. Quand la pâte a été suffisamment travaillée, on procède à la *contre-frase*, c'est-à-dire qu'on réunit la pâte en une seule masse, on la relève de droite à gauche en la retournant tout entière ; et, la travaillant ensuite par degrés, de gauche à droite, on la soulève, et on la laisse retomber de tout son poids.

Le pétrissage est alors terminé ; on divise la pâte en *pâtons*, dont chacun doit former un pain ; on pèse ces pâtons rapidement pour que les pains aient le poids légal, et l'on admet que 115 à 117 de pâte donnent 100 de pain cuit. On façonne les pâtons sous forme de pains, on les saupoudre avec un peu de remoulage, ou mieux de farine de maïs (*fleurage*), et on les abandonne pendant quelque temps sur des toiles, disposées sur des tables, en avant du four, afin de les maintenir à une température suffisamment élevée. La fermentation devient ainsi plus active, les pains se gonflent successivement, et, lorsqu'ils sont arrivés au point convenable, on procède à l'enfournement. Il est important de ne pas trop prolonger la fermentation, parce qu'elle pourrait se transformer en fermentation acétique, laquelle liquéfierait une partie du gluten et diminuerait ainsi la consistance de la pâte.

Les fours de boulanger ont ordinairement une forme elliptique; leur sole est plane et recouverte par une voûte surbaissée; on y brûle des bois blancs, refendus, ou des broussailles de peu de valeur. Le combustible doit être distribué avec intelligence, afin d'obtenir, dans les diverses parties, une température à peu près uniforme. Les boulangers retirent, à l'état de *braise*, environ 30 à 35 pour 100 de combustible. On évalue à 300° la température la plus convenable pour la cuisson des pains ordinaires.

L'enfournement commence par les plus gros pains, et l'on place, à l'avant du four, les plus petits, qui doivent être retirés les premiers ; on ferme ensuite la porte. La chaleur dilate les gaz, arrête la fermentation, vaporise une partie de l'eau, et donne de la consistance au gluten et à la matière amylacée, qui se fixent dans la forme qu'ils ont prise. L'intérieur de la pâte, la *mie*, n'arrive pas à une température supérieure à 100° à cause du dégagement continuel de la vapeur ; mais la partie extérieure, la *croûte*, se dessèche complétement, atteint bientôt une température de 200°, et se torréfie. Les pains ronds de 4 kil. restent au four environ 60 minutes, les pains de 2 kil., fendus, y restent de 36 à 40 minutes. Au sortir du four, on les pose de champ, afin qu'ils ne se brisent pas avant d'avoir acquis toute leur consistance, et, à distance les uns des autres, pour que la vapeur se dégage plus facilement.

On a introduit, ces dernières années, des perfectionnements notables dans la fabrication du pain, par l'emploi des pétrisseurs mécaniques, et des fours aérothermes, qui opèrent une cuisson plus uniforme.

Fabrication de la bière.

§ 1782. La bière est une boisson alcoolique, fabriquée avec la matière amylacée des céréales, principalement de l'orge, dont le prix est le moins élevé. Cette fabrication peut être subdivisée en 4 périodes distinctes : 1° le *maltage*, qui a pour but de faire naître dans l'orge le principe qui opère la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose ; il consiste essentiellement à faire germer l'orge sous l'influence d'une hydratation et d'une température convenables; la diastase se forme à la naissance des gemmules, et c'est elle qui, dans l'opération suivante, transformera l'amidon en dextrine et en glucose solubles ; 2° la préparation du *moût*, ou saccharification du malt, qui consiste à traiter par l'eau, à une température convenable, le malt broyé, pour faire agir la diastase sur l'amidon. et dissoudre la dextrine et la glucose qui résultent de cette action ;

3° la décoction avec le houblon, qui consiste à chauffer le moût avec de la fleur de houblon pour lui donner une saveur et un arome particuliers ; 4° la fermentation qui consiste à abandonner, avec un ferment, le moût refroidi, pour opérer la conversion de la glucose en alcool.

L'orge est d'abord placée dans de grands bassins en maçonnerie, avec 4 fois son volume d'eau ; on agite fréquemment pour chasser les bulles d'air emprisonnées dans le grain, et on enlève, à l'aide d'une écumoire, les grains qui nagent à la surface, parce qu'ils sont ordinairement vides ou avariés. Cette immersion a principalement pour but de gonfler les grains, afin que leur germination devienne plus facile ; elle dure de 24 à 36 heures en hiver, et, pendant ce temps, on renouvelle l'eau 3 fois ; en été, elle n'exige que 10 à 12 heures, mais l'eau doit alors être renouvelée 4 ou 5 fois.

L'orge, ainsi gonflée, est portée au germoir, espèce de cave ou cellier, dont le sol doit être tenu très-propre pour éviter des fermentations nuisibles. La germination exige le concours de l'humidité, de l'air, et d'une température de 15 à 17°. C'est au printemps et à l'automne, que ces conditions se réalisent le plus facilement ; de là vient le nom de *bière de mars* qu'on donne à la fabrication du printemps, regardée comme supérieure à celle des autres saisons. Dans le germoir, l'orge est étendue en couche de 0m,5 environ de hauteur, et on l'abandonne ainsi jusqu'à ce qu'elle s'échauffe ; lorsque le germe commence à apparaître, on réduit l'épaisseur de la couche à 0m,3, puis à 0m,1 quand la germination approche du point convenable. On remue d'ailleurs fréquemment pour renouveler l'air dans l'intérieur de la couche. Dans la saison chaude, la germination est terminée en 10 à 12 jours : elle demande 15 à 20 jours vers la fin de l'automne ; la gemmule a alors atteint un développement égal aux $\frac{2}{3}$ de la longueur du grain.

Quand l'orge est convenablement germée, on la dessèche rapidement afin d'arrêter la perte de matière amylacée qu'occasionnerait un plus long développement de la gemmule et des radicelles. Cette dessiccation se fait d'abord à l'air libre, en étendant le grain sur le plancher d'un grenier bien aéré, puis dans une étuve à courant d'air chaud, appelée *touraille*. La dessiccation rend les radicelles de l'orge très-cassantes ; on les détache avec une extrême facilité par une espèce de tamisage dans un appareil, appelé *tarare*. L'orge germée et débarrassée des radicelles est exposé, pendant quelque temps, à l'air, où elle reprend un peu d'humidité qui facilite sa mouture. Cette mouture a lieu entre des meules horizontales en pierre, maintenues à un écartement tel, que les grains soient dé-

chirés et concassés, mais non réduits en farine. Le produit est le *malt*, que l'on emmagasine pour s'en servir au besoin.

§ 1783. La saccharification du malt se fait dans de grandes cuves en bois, munies d'un double fond percé d'un grand nombre de trous, destiné à supporter l'orge, et à faciliter l'introduction et l'écoulement du liquide. Dans l'intervalle compris entre les deux fonds, se trouve le robinet de vidange et un tube qui amène l'eau chaude. Quand le malt est chargé dans la cuve, on y fait arriver de l'eau à 60°, dont le poids est 1 ½ fois celui du malt, et l'on brasse vivement le mélange avec des espèces de fourches. On l'abandonne au repos, pendant ½ heure, pour que le malt s'hydrate convenablement, puis on fait arriver de l'eau à 90° jusqu'à ce que la température du mélange soit portée à 75°, car c'est la plus favorable à la saccharification ; après un nouveau brassage, on couvre la cuve, et on laisse la réaction se continuer pendant 3 heures ; puis on fait écouler le liquide sucré, le *moût*, dans un réservoir, d'où on le fait passer dans les chaudières destinées à la décoction du houblon.

Comme la première digestion avec l'eau n'enlève au malt que les 0,6 de la matière sucrée qu'il peut fournir, on fait arriver dans la cuve une nouvelle quantité d'eau à 80°, égale à la moitié de celle qui a servi dans la première opération ; on laisse agir pendant 1 heure, et on réunit ce liquide au premier. Enfin, on épuise le malt par de l'eau à 100°, et l'on obtient ainsi une liqueur qui sert à la préparation de la petite bière. Le malt épuisé sert encore pour la nourriture des bestiaux.

Le moût est chauffé à l'ébullition, avec du houblon, dans des chaudières, que l'on doit maintenir couvertes pour éviter la déperdition de l'huile essentielle qui donne à la bière son arome ; ces chaudières sont munies d'un agitateur qui brasse constamment le mélange. Pour augmenter la force du moût, on ajoute ordinairement de la glucose (§ 1349), des mélasses ou des sucres bruts des colonies. Le moût houblonné est reçu dans des réservoirs ; quand il s'y est clarifié par le repos, on le décante dans d'autres réservoirs, où on le fait refroidir le plus rapidement possible, en ne donnant à la couche liquide qu'une épaisseur de 0^{m},15 ; les réservoirs réfrigérants sont placés dans de vastes greniers entourés de persiennes, afin que l'air y circule librement ; on fait souvent encore, pour le même motif, passer de l'eau froide à travers des serpentins plongés dans le liquide. La proportion de houblon est d'environ 1 kil. par hectolitre de bière de table, et de 2 kil. par hectolitre de bière de garde.

Quand le moût est refroidi, on le verse dans la cuve à fermenta-

tion, appelée *guilloire*, puis on y ajoute une quantité de levure qui varie, suivant la saison et la force des moûts, de 2 à 4 kil. par 1000 litres, et l'on maintient une température d'environ 20°. L'atelier de fermentation doit être bien aéré pour que l'acide carbonique se dégage facilement. Cette première fermentation dure de 24 à 48 heures; elle produit beaucoup d'écumes, qui se déversent de la cuve dans des rigoles établies à cet effet. La fermentation s'achève, pour la bière de table, dans des quarts que l'on remplit jusqu'à la bonde et que l'on dispose sur des chantiers, au-dessus d'une rigole qui reçoit les écumes qui s'échappent. Ces écumes, rassemblées, et exprimées dans des sacs, constituent la *levure de bière*. On maintient d'ailleurs les tonneaux toujours pleins, en y reversant le liquide qui se sépare des écumes. Lorsque la fermentation est terminée, on bouche les quarts, et la bière n'exige plus qu'une clarification par la colle de poisson.

La bière de garde subit, après le guillage, une fermentation lente, de plusieurs semaines, dans de grandes cuves qui contiennent jusqu'à 100 hectolitres.

Cidre et poiré.

§ 1784. On prépare, avec les pommes, une liqueur alcoolique, le *cidre*, qui est, à peu près l'unique boisson en Normandie et en Picardie; les poires donnent une boisson analogue, appelée *poiré*. Dans la préparation du cidre, on ajoute ordinairement aux pommes une certaine quantité de poires, qui donne à la liqueur plus de *montant*.

Pour préparer le cidre, on écrase les pommes sous une meule verticale en bois, tournant dans une auge en pierre dure; quelquefois la meule est elle-même en pierre, mais il est important qu'elle ne soit pas trop lourde parce qu'elle écraserait les pepins, lesquels donneraient un mauvais goût au cidre. On ajoute ordinairement, pendant l'écrasage, 10 à 15 d'eau pour 100 de pommes. Les pommes écrasées sont mises en tas, et abandonnées pendant 24 heures; le tissu cellulaire commence à se désagréger, et les ferments développent une matière colorante, particulière, qui donne au cidre sa nuance jaune. Après cette macération, la pulpe est soumise à la presse, qui extrait ordinairement 500 kil. de jus de 1000 kil. de pommes. Le marc est soumis à un nouveau broyage, après qu'on y a ajouté environ 250 litres d'eau, puis exprimé de nouveau; le liquide qu'on obtient ainsi donne un cidre de qualité inférieure.

Le jus de pomme est abandonné à la fermentation dans des cuves,

où il se dépouille de diverses matières qui se déposent, ou qui couvrent la surface d'écumes. On le soutire dans de grands tonneaux, en ayant soin de ne les boucher qu'imparfaitement, afin de donner issue à l'acide carbonique qui devient libre pendant la suite de la fermentation. Dans cette seconde période de la fermentation, le cidre conserve une saveur douce, très-recherchée par les personnes qui ne boivent le cidre que comme boisson d'agrément; mais, dans les pays où le cidre est la boisson générale, on laisse la fermentation s'achever, et la liqueur prend alors une saveur acide et légèrement amère.

Fabrication du vin.

§ 1785. Le raisin renferme des principes immédiats extrêmement nombreux; on y distingue la cellulose, la pectine et ses congénères (§ 1339); le sucre de raisin, le tannin, des matières albuminoïdes, des matières colorantes, jaune, bleue et rouge, des substances grasses, des tartrates de potasse et de chaux, un grand nombre de sels minéraux, tels que les chlorures de potassium et de sodium, les sulfates et phosphates de potasse et de chaux, de la silice, de l'oxyde de fer, etc., etc. C'est la glucose qui fournit l'alcool au vin; les matières colorantes et le tannin, qui existent principalement dans la pellicule du fruit et dans les tiges de la grappe ou *rafles*, donnent aux diverses qualités de vins des nuances variées, suivant que l'un ou l autre des principes colorants domine. Ces principes ne jouissent pas d'une égale stabilité; le principe bleu s'altérant le premier, les vins de couleur violette deviennent plus rouges en vieillissant, et prennent une teinte jaunâtre quand ils sont très-vieux, parce que le principe rouge se détruit avant le principe jaune.

Pour faire le vin, le raisin est d'abord soumis à un foulage effectué, le plus souvent, par des hommes qui piétinent les grappes dans la cuve, à mesure qu'elles y sont versées. Si l'on veut fabriquer du vin blanc, on soumet immédiatement la pulpe à la presse; si l'on cherche, au contraire, à obtenir du vin rouge, on abandonne, pendant plusieurs jours, la pulpe à elle-même, afin que la fermentation s'établisse, et que les liqueurs puissent dissoudre les matières colorantes et le tannin des pellicules du fruit et des rafles. On répète souvent le foulage, lorsque les tissus se sont en partie désagrégés par la fermentation, mais il faut opérer avec précaution, à cause du dégagement abondant d'acide carbonique, qui pourrait asphyxier les ouvriers. Pour les vins de qualité supérieure, on pratique souvent un égrappage partiel, c'est-à-dire qu'on enlève une partie des rafles lorsque celles-ci sont trop abondantes, comme cela arrive dans

les années où les grappes ne sont pas bien garnies. Les cuves dans lesquelles se fait la première fermentation restent ouvertes ; il serait probablement préférable de les tenir couvertes, pour éviter le contact de l'air, qui détermine souvent la fermentation acétique dans les écumes qui se rassemblent en grande quantité à la surface. La durée de cette fermentation varie selon la température et la nature du raisin ; on reconnaît qu'elle est terminée, à la cessation presque complète du dégagement de gaz, et à la couleur du vin, qui est chargé d'une quantité suffisante de matière colorante. Pour les vins ordinaires, cette durée est de 3 à 8 jours; dans certaines localités on la prolonge pendant 1 mois ou 6 semaines, mais on ferme les cuves à partir du 8e jour.

Quand la fermentation a cessé, on soutire le liquide clair au moyen d'un robinet, et l'on exprime ensuite le marc à l'aide d'une presse. Ce marc, exprimé, est ordinairement délayé dans une petite quantité d'eau et soumis à une nouvelle pression, qui donne un vin faible, s'aigrissant facilement, et nommé *piquette*. On mélange ordinairement le vin qui s'est écoulé spontanément, et celui qu'on a séparé par la compression de la pulpe; mais on a soin de les séparer quand on veut obtenir des vins de qualité supérieure, car celui qui est fourni par l'expression renferme toujours des principes âcres abandonnés par les rafles et les pepins.

Le vin est reçu dans des tonneaux ; on ne les bouche pas complétement, parce que la fermentation continue lentement, et dégage pendant longtemps de l'acide carbonique. Lorsque la fermentation s'arrête, on soutire le vin de nouveau, et, vers le mois de mars ou d'avril, on procède au collage.

On colle les vins rouges avec des blancs d'œuf, du sang de bœuf ou de la gélatine. Ces substances se combinent avec le tannin, avec une partie du principe colorant, et entraînent, en se coagulant, les matières en suspension qui rendaient le vin trouble. Pour coller les vins blancs, qui contiennent très-peu de tannin, on est obligé d'employer de la colle de poisson, parce qu'elle se coagule beaucoup plus facilement.

Dans les mauvaises années, quand les raisins n'arrivent pas à une maturité complète, on améliore notablement la qualité des vins, en ajoutant, dans la cuve à fermentation, une certaine quantité de glucose.

Les vins mousseux, tels que le vin de Champagne, se préparent avec du raisin noir, dont le jus est, en général, plus sucré que celui du raisin blanc; mais, pour ne pas colorer le jus, on évite tout ce qui peut déchirer les tissus de la peau du raisin ou des rafles. Le rai-

sin, récolté par un temps chaud, est apporté, avec beaucoup de soin, au pressoir; par une première pression, peu énergique, on extrait le jus qui doit donner le vin de première qualité; le marc, soumis à un foulage, et exprimé de nouveau sous une plus forte pression, donne un jus qui se transformera en vin rosé. On fait souvent une troisième et une quatrième expression, mais les produits sont ajoutés aux vins rouges ordinaires. Les jus, blancs ou rosés, sont abandonnés à la fermentation tumultueuse, dans de grands tonneaux où ils se débarrassent de la plus grande partie de leur ferment, lequel vient nager à la surface avec les écumes. Au bout de 24 heures, on soutire ces jus dans d'autres tonneaux, que l'on maintient à peu près pleins, et que l'on ferme incomplétement pour permettre le dégagement de l'acide carbonique. Un mois après, on soutire et on colle une première fois; on fait un second collage le mois suivant, après avoir soutiré, et un troisième, au mois d'avril, époque où l'on met le vin en bouteilles. On ajoute alors au vin 3 à 5 pour 100 de son poids de sucre candi dissous dans un poids égal d'eau. On bouche les bouteilles avec le plus grand soin, et l'on maintient les bouchons avec des fils de fer; on les couche ensuite, avec interposition de lattes en bois. Une partie du sucre ajouté éprouve la fermentation alcoolique sous l'influence du ferment qui existe encore dans le vin, mais l'acide carbonique ne pouvant se dégager reste en dissolution dans la liqueur; celle-ci conserve, d'ailleurs, une saveur sucrée, produite par la portion de sucre qui n'a pas fermenté.

Extraction du sucre de betteraves.

§ 1786. La betterave que l'on cultive en France pour la fabrication du sucre, est celle qui est appelée *betterave blanche de Silésie*; sa composition moyenne est la suivante :

Eau........................	83,5
Sucre......................	10,5
Cellulose.....	0,8
Matières albuminoïdes........	1,5
Substances organiques diverses et sels minéraux....	3,7
	100,0

On arrache les betteraves quand elles ont acquis tout leur développement, et l'on a soin de mettre à part celles qui ont éprouvé quelque lésion pendant l'arrachage, parce qu'elles ne se conserve-

raient pas, et doivent être traitées immédiatement. Les betteraves sont mises en tas dans les champs, et couvertes de feuilles, jusqu'au moment où les gelées deviennent à craindre ; il faut alors les rentrer, ou les enterrer dans des silos. On coupe la partie supérieure des racines à la naissance de la tige, parce que cette partie est plus dure et renferme peu de sucre.

Les betteraves sont d'abord nettoyées et lavées, puis soumises à l'action d'une râpe mécanique, qui les réduit en pulpe aussi fine que possible, et déchire les cellules. Cette pulpe est placée dans des sacs en tissu de laine, que l'on superpose les uns sur les autres, et entre lesquels on intercale des plaques ou claies métalliques ; puis on comprime la pile avec une presse à vis, et l'on recueille le suc qui en découle, et qui forme environ 0,4 du suc contenu. On place ensuite les sacs et les claies sur le plateau d'une presse hydraulique, à l'aide de laquelle on exerce une pression beaucoup plus considérable en augmentant graduellement, pour donner au jus le temps de s'écouler, et éviter de déchirer les sacs. Après avoir maintenu la pression maximum pendant 10 minutes, on desserre la presse ; on superpose les sacs deux à deux, et entre deux claies, et on les soumet à une pression encore plus énergique. On parvient ainsi à extraire 75 à 80 de jus pour 100 de betteraves, et on n'en laisse dans la pulpe qu'environ 15 parties.

§ 1787. Le jus de betterave s'altère avec une extrême rapidité ; il est donc essentiel de le porter, le plus rapidement possible, à une température élevée pour rendre les ferments inactifs, et de saturer, par la chaux, les acides libres qui transformeraient promptement une portion du sucre en sucre tournant à gauche. A cet effet, au sortir des presses, le suc est amené dans une chaudière à double fond, chauffée à la vapeur, et où l'on élève rapidement la température à 60 ou 70° ; on le fait ensuite couler dans une autre chaudière, chauffée également à la vapeur, et où se fait la *défécation*, c'est-à-dire le traitement par la chaux. On emploie pour cela de la chaux hydratée, que l'on obtient en versant sur de la chaux vive un poids 10 fois plus considérable d'eau bouillante ; quand la chaux s'est complétement délitée, on la passe dans un tamis métallique, où s'arrêtent les grains de sable et les fragments non décarbonatés. Le jus est d'abord échauffé jusqu'à 75°, dans la chaudière à déféquer, puis on y verse le lait de chaux, en agitant continuellement pour le répartir uniformément dans toute la masse. On élève la température jusqu'à 100°, mais on arrête l'arrivée de la vapeur aussitôt que l'ébullition commence. La chaux se combine avec les acides libres, avec les matières albuminoïdes, les substances grasses et colorantes,

et donne des combinaisons insolubles ; elle opère, en même temps, une espèce de clarification, en entraînant, avec ses combinaisons insolubles, les débris organiques qui se trouvaient en suspension dans le jus. Il se forme, à la surface du liquide, des écumes consistantes, et c'est pour empêcher que celles-ci ne soient désagrégées par les bulles de vapeur, qu'on évite de faire bouillir la liqueur. La proportion de chaux que l'on ajoute varie selon la nature des betteraves, et leur degré d'altération ; au commencement de la campagne, alors qu'on opère sur des betteraves fraîches, on n'ajoute que 3 kil. de chaux pour 1000 litres de jus ; plus tard, on augmente successivement cette quantité, et on la porte souvent jusqu'à 10 kil. à la fin de la campagne. Il reste dans la liqueur un excès de chaux, qui forme une combinaison déliquescente avec une portion du sucre, et qu'il faut chercher à diminuer autant que possible, parce qu'il occasionne des pertes de sucre. Dans quelques fabriques, on a cherché à le saturer par une addition convenable d'acide.

§ 1788. Lorsque la défécation est terminée, on tire le jus au clair, et on le fait filtrer à travers du noir animal. Les filtres que l'on emploie pour cela sont de grands cylindres en tôle, qui portent un faux fond, percé de trous comme une écumoire. On étale, sur ce faux fond, une toile claire, sur laquelle on place le charbon animal en grains grossiers ; on tasse ce charbon, par couches successives, jusqu'à ce que l'on ait rempli le cylindre à $0^m,4$ du bord supérieur ; et l'on pose dessus une nouvelle toile, que l'on recouvre d'un disque métallique percé de trous. Chacun de ces filtres reçoit de 3 à 4000 kil. de charbon. Les filtres doivent rester constamment chargés de liquide ; on y arrive commodément, en faisant manœuvrer le robinet qui amène le jus, par un flotteur qui nage dans le liquide du filtre. Par cette filtration, le jus perd une partie de ses matières colorantes et de la chaux en excès, qui se fixent sur le charbon ; on l'amène, le plus promptement possible, aux chaudières de concentration. Ces chaudières sont ordinairement peu profondes ; elles sont chauffées par de la vapeur à haute pression, que l'on fait circuler à travers des tubes en cuivre qui figurent une espèce de grille près du fond des chaudières. Le jus y est amené à marquer 25°, en 10 à 12 minutes. L'ouvrier juge, d'après plusieurs caractères empiriques, si la concentration est convenable, si la *cuite* est complète. Pendant cette ébullition, qui se termine à une température de 130 à 135°, une portion notable de sucre s'altère, et, pour diminuer la perte, il faut produire l'évaporation aussi rapidement que possible. On a beaucoup perfectionné cette opération en faisant la cuite dans le vide, c'est-à-dire dans des chau-

dières fermées, chauffées à la vapeur, et mises en communication avec des serpentins et des récipients dans lesquels on a fait le vide; l'ébullition se fait alors à une température très-basse, et la quantité de sucre altéré est beaucoup moindre.

§ 1789. Quand le sirop est convenablement concentré par la cuite, il est recueilli dans un rafraîchissoir, où l'on réunit ordinairement les produits de 5 à 6 cuites; sa température s'y abaisse jusque vers 80°. La cristallisation commence alors; mais, aussitôt que quelques cristaux se sont formés, on les détache des parois, et l'on agite le sirop pour les remettre en suspension. Quand la température est descendue à 50 ou 55°, on verse le sirop, pour le faire cristalliser, dans de grandes formes coniques en terre cuite ou en métal, posées sur leur pointe, laquelle est percée d'un trou que l'on a bouché préalablement avec un tampon de linge mouillé. Ces formes sont placées sur de longs bancs garnis d'ouvertures, et au-dessous desquels règnent des rigoles en zinc qui amènent, dans un réservoir, les liquides qui découlent. La température de l'atelier dans lequel les formes sont disposées, doit être maintenue à environ 30°. La cristallisation est achevée au bout de 24 ou 36 heures; on enlève alors le tampon qui ferme le trou de chaque forme, on perce avec une alène la pointe du pain, et on laisse couler les mélasses. Celles-ci sont soumises à une nouvelle concentration, que l'on pousse plus loin que celle du sirop primitif, et on les fait cristalliser de nouveau dans les formes : on obtient ainsi une cristallisation de sucre de *second jet*. Quelquefois les mélasses sont trop colorées; on les étend alors d'une quantité convenable d'eau, on les filtre sur le noir animal, et on les concentre de nouveau pour les soumettre à la cristallisation. Les sirops égouttés des seconds sucres donnent souvent des sucres de *troisième jet*, après une nouvelle concentration; mais la cristallisation est alors fort longue.

Lorsque les sucres sont suffisamment égouttés, on *loche* les pains, c'est-à-dire qu'on retourne les formes, et que, par de petites secousses, on en détache les pains, que l'on place dans des magasins, à l'abri de l'humidité. C'est là le sucre brut de betterave; il doit être raffiné avant d'être livré à la consommation.

Extraction du sucre de canne.

§ 1790. La canne à sucre est, de toutes les plantes saccharifères, la plus riche en sucre; elle contient 0,90 de jus renfermant de 0,17 à 0,22 de sucre cristallisable. Dans la plupart des colonies, les procédés de fabrication sont encore si peu perfectionnés qu'on ne retire

guère que la moitié du sucre que la canne contient. La variété la plus riche en sucre est la *canne rubannée* ou *canne d'O-Taïti ;* elle se compose moyennement de

Eau............	72,1
Sucre..........	18,0
Tissus ligneux...	9,9
	100,0;

elle laisse environ 0,4 de cendres renfermant une quantité considérable de silice, comme celles de toutes les graminées. On a trouvé dans une de ces cendres :

Silice........	68
Potasse.......	22
Chaux.......	10
	100.

§ 1791. Les cannes, dès qu'elles sont coupées, s'altèrent avec une rapidité remarquable, par la fermentation ; elles doivent donc être portées immédiatement au moulin. Ces moulins se composent de gros cylindres en pierre, ou mieux en fonte, entre lesquels on écrase les cannes; les plus perfectionnés renferment 5 cylindres broyeurs, de manière que la canne y est comprimée 4 fois de suite. La force motrice est une roue hydraulique, ou une machine à vapeur; dans la plupart des fabriques, on n'extrait guère que 50 kil. de jus de 100 kil. de cannes; avec les moulins les plus perfectionnés, on en retire environ 65 kil. ; ainsi, dans le premier cas, on laisse dans le résidu, la *bagasse*, 40 kil. de jus; dans le second, on en laisse 25 kil. La constitution ligneuse de la canne rend très-difficile l'extraction plus complète du jus; celle-ci exigerait une force motrice considérable, et, dans les colonies, on n'a, le plus souvent, d'autre combustible que la bagasse. L'extraction rapide, et plus complète du jus, est l'opération la plus importante de cette fabrication; c'est elle qui occasionne les plus grandes pertes de sucre, quand elle est mal faite. Le jus, ou *vesou*, frais, ne renferme, outre le sucre, que de très-petites quantités de matières albuminoïdes ; on le laisse séjourner pendant 1 heure dans un réservoir pour qu'il s'y clarifie, puis on le fait passer dans des chaudières, ordinairement accolées au nombre de cinq, et formant un *équipage*. La première, dite la *grande*, qui est la plus éloignée du foyer, sert à la défécation; on n'emploie pour cette opération que le $\frac{1}{10}$ environ de la quantité de chaux nécessaire à la défécation du jus de betterave : environ 0,2 à 0,3 de chaux pour 1000 de jus. On chauffe jusqu'à

l'ébullition, et l'on enlève rapidement les écumes. On fait passer ensuite le jus déféqué dans la seconde chaudière, la *propre*, où on commence l'évaporation; il s'y forme de nouvelles écumes que l'on enlève et que l'on rejette dans la chaudière à déféquer. La liqueur passe ensuite dans la troisième chaudière, le *flambeau*, où l'évaporation continue; c'est pendant son séjour dans cette chaudière, que l'ouvrier s'assure si le jus est bien déféqué, et s'il ne convient pas d'ajouter une petite quantité de chaux. Il transvase ensuite la liqueur dans la quatrième chaudière nommée *sirop*, où la concentration lui donne une consistance sirupeuse; enfin, l'ouvrier la fait passer dans la cinquième chaudière, la *batterie*, où le sirop est amené à la consistance convenable pour la cristallisation. Dans les équipages les mieux construits, les chaudières sont à bascule et posées en gradins, afin que les transvasements soient plus faciles et plus rapides.

La cuite est versée dans de grands réservoirs plats où on la laisse refroidir et cristalliser pendant 24 heures; la masse grainée est versée dans des formes où la cristallisation s'achève; on opère ensuite l'égouttage. L'opération donne dans la plupart des fabriques:

Sucre obtenu à l'état de cassonade............	55	à	65
Sucre resté dans la mélasse, en grande partie à l'état interverti et incristallisable............	25	à	20
Sucre laissé dans la bagasse	80	à	75
	160		160

Dans quelques habitations importantes, on a établi des appareils pour évaporer dans le vide; on diminue ainsi considérablement la perte de sucre dans les mélasses, et l'on obtient des produits de meilleures qualités; mais le prix de premier établissement, et le manque de combustible, empêcheront longtemps que l'emploi de ces procédés perfectionnés devienne général.

Les mélasses sont employées à fabriquer des liqueurs alcooliques telles que le rhum, le tafia, etc., etc.

Raffinage du sucre.

§ 1792. Une partie du sucre des colonies est consommée à l'état de cassonnade; mais la plus grande partie est soumise à un raffinage, dans la métropole; les sucres bruts de betterave sont tous soumis à ce raffinage, parce qu'ils conservent une odeur et une saveur de betterave qui les feraient rejeter des consommateurs. Le raffineur mélange ordinairement le sucre des colonies et celui de betterave dans

des proportions qui favorisent le raffinage. Les sucres des colonies ont éprouvé, en général, un peu d'altération pendant le transport, et renferment une petite quantité d'acide; les sucres de betterave contiennent, au contraire, un peu de saccharate de chaux; en les mêlant en proportions convenables, on sature l'acide du sucre colonial par la chaux du sucre indigène.

Pour faire le mélange des sucres bruts, on les étale sur un plancher dallé; on les passe au crible, on brise les fragments agglomérés, et l'on dissout le mélange dans 30 pour 100 de son poids d'eau. Cette dissolution a lieu dans des chaudières chauffées à la vapeur, et placées à un niveau assez élevé pour qu'on puisse en faire couler, directement, les sirops dans les filtres à charbon; quand elle est effectuée, on procède à la *clarification*. Cette opération consiste à ajouter au sirop, 5 kil. de noir animal, en poudre fine, pour 100 de sucre brut, et de 1 à 2 d'une matière albumineuse coagulable par la chaleur. C'est du sang de bœuf, défibriné par le battage, que l'on emploie à cet effet, et que l'on délaye dans 4 fois son volume d'eau; on agite, et on laisse la liqueur arriver jusqu'à l'ébullition, puis on fait couler le sirop dans des filtres particuliers qui arrêtent les matières en suspension et les écumes. Les filtres qui paraissent le plus convenables se composent d'une grande caisse rectangulaire, dans laquelle sont maintenus un grand nombre de chausses, en toile pelucheuse, dont l'ouverture supérieure dépasse le niveau de la caisse, et dont l'orifice inférieur débouche au dehors en traversant le fond de la caisse. Le liquide trouble est amené dans la caisse, et la filtration se fait de dehors en dedans des chausses; celles-ci sont préservées de l'aplatissement par des claies en osier ou en fils métalliques; la filtration se fait ainsi sur une grande surface poreuse, et les filtres sont très-faciles à laver. Les noirs qui restent dans les caisses sont lavés avec de l'eau pure, et donnent une dissolution sucrée faible, que l'on emploie à la dissolution des sucres bruts. Le résidu est vendu comme engrais, sous le nom de *noir des raffineries*.

Le sirop clarifié est soumis, immédiatement, à une filtration à travers le noir en grains, dans des appareils semblables à ceux que l'on emploie pour la décoloration des jus de betterave déféqués (§ 1788), puis il est dirigé dans les *chaudières de cuite*. La cuite se fait maintenant dans presque toutes les grandes raffineries, avec des appareils à évaporer dans le vide. Les sirops concentrés qui en proviennent, sont recueillis dans des réchauffoirs, où l'on élève la température jusqu'à 80°, afin de retarder la cristallisation, et de redissoudre les cristaux qui commençaient à se former dans les

chaudières d'évaporation, où la température d'ébullition est peu élevée. La cristallisation recommence bientôt dans le réchauffoir, à mesure que la température du liquide s'abaisse; on la trouble par une agitation fréquente, et l'on verse le mélange de sirop et de cristaux dans des formes, qui sont placées dans une pièce contiguë à l'atelier des chaudières. Ces formes sont ordinairement en terre cuite; elles ont 50 centimètres de hauteur, et de 15 à 22 centimètres de diamètre, à la base; avant de se servir des formes neuves on y laisse séjourner, pendant quelques jours, une bouillie d'argile, qui bouche les pores de la poterie, et s'oppose à l'absorption du sirop et à l'adhérence des pains. Les formes sont percées à leur partie inférieure; on bouche ces trous avec un tampon de linge mouillé, puis on dispose les formes sur un plancher double, garni d'ouvertures, et dont le fond inférieur, en zinc, amène les sirops qui découlent, dans une rigole communiquant à un réservoir spécial. Quand les formes sont remplies jusqu'à 1 centimètre au-dessous du bord, on les abandonne quelque temps à elles-mêmes; il se forme, à la surface du sirop, une croûte cristalline que l'on brise, et dont on précipite au fond les cristaux désagrégés; on agite, en même temps, le sirop dans toute sa masse, pour rendre égale la température, laquelle s'abaisse toujours plus rapidement vers la pointe du cône. L'atelier de cristallisation, l'*empli*, est maintenu à une température de 35°. Après un séjour de 8 à 12 heures dans cet atelier, les formes sont montées dans les *greniers*, grandes pièces carrelées et basses, chauffées par la vapeur qui circule dans des tuyaux disposés sur le sol ou contre les murs. On débouche alors le trou inférieur des formes, et l'on entame le pain à l'aide d'une alène qu'on introduit dans ce trou; puis on abandonne à l'égouttage, et, au bout de 12 heures, la large base des pains, la *patte* est devenue presque blanche et sèche.

Arrivé à ce point, le sucre est appelé *sucre vert égoutté;* on le laisse dans les formes, encore pendant 6 ou 7 jours, pour compléter l'égouttage, après quoi un ouvrier laboure la patte du pain avec une lame plate, le *riflard*, et ajoute, par-dessus, une couche de sucre plus blanc, provenant ordinairement des débris de sucre raffiné; cet ajouté rend parfaitement plane la patte du pain, dont le centre présentait une excavation. On procède alors au *terrage*, qui consiste à verser, dans chaque forme, une pâte d'argile délayée avec de l'eau, et d'une épaisseur de 2 à 3 centimètres. L'eau de l'argile s'infiltre lentement dans le pain, se sature de sucre presque pur, dans les couches supérieures, qui sont presque décolorées par l'égouttage, et déplace, dans les parties inférieures, les mélasses colo-

rées qui mouillent la masse cristalline poreuse. Après 7 à 8 jours de ce terrage, l'argile forme à la surface du pain, une couche consistante, que l'on détache des parois de la forme, avec une lame tranchante et flexible, et qu'on enlève facilement quand elle s'est détachée du sucre par le retrait continu qu'elle subit. On égalise de nouveau la patte du pain, et l'on procède à un second terrage, semblable au premier. Ces deux terrages suffisent ordinairement pour donner du sucre raffiné ; quelquefois cependant, on est obligé d'en opérer un troisième. Les sirops qui s'écoulent pendant le terrage, sont appelés *sirop couvert de 1re, de 2e, et de 3e couverture.*

Après le dernier terrage, on couche les pains, on égalise exactement la patte, on donne de petites secousses aux formes, pour détruire l'adhérence des pains qui s'opposerait à l'écoulement des dernières parties de sirop ; on replace les formes dans leur position primitive, pour faire redescendre le sirop vers la pointe, et le faire écouler le plus complétement possible ; puis on les retourne sur leur base, et on les abandonne pendant 24 heures, pour distribuer uniformément, dans toute la masse, le sirop accumulé dans la pointe, et qui souvent la colore sensiblement. On répète ces retournements plusieurs fois, pour arriver à une teinte uniforme ; puis on abandonne pendant 24 heures, à l'air, les pains *lochés,* c'est-à-dire retirés de leurs formes, et on les envoie dans les étuves, dont on élève progressivement la température jusqu'à 45°.

Dans quelques fabriques, on remplace le terrage par le *clairçage.* Cette opération consiste à verser, sur chaque pain, dans la forme, une certaine quantité d'un sirop saturé de sucre, et plus pur que celui qui mouille le pain ; ce dernier sirop est alors déplacé par le sirop ajouté, et il s'écoule par la pointe de la forme. On remplace ensuite la première clairce par une seconde, composée d'un sirop plus pur encore que le premier, et ainsi de suite jusqu'à la dernière clairce qui se compose de sucre parfaitement raffiné. Le raffinage est beaucoup plus rapide par le clairçage que par le terrage.

On donne le nom de *lumps* et de *bâtardes* à des sucres de qualité inférieure, pour lesquels on emploie les sucres bruts les plus impurs, les sirops verts, et les résidus de fabrication. La clarification et la cuite ont lieu comme pour les sucres de qualité supérieure, mais on emploie, pour la cristallisation, des formes plus grandes. Les pains reçoivent un clairçage, ou un terrage, de plus que les sucres de première qualité. La pointe de ces pains reste presque toujours colorée, et l'on est, en général, obligé de l'enlever.

On fabrique, depuis longtemps, à Marseille, une espèce de sucre blanc en pains, appelé *sucre tapé.* On le prépare en râpant les meil-

leures qualités de bâtardes, sans les laisser sécher, passant la matière à un gros tamis, et l'introduisant dans de petites formes préalablement humectées, où on la foule à plusieurs reprises avec un pilon plat. Après quelque temps, on sort les pains et on les porte à l'étuve.

Fabrication du noir animal.

§ 1793. Le noir animal, ou charbon d'os, employé pour la décoloration des sucres, se fabrique, en général, dans le voisinage des grandes villes, parce qu'on s'y procure les os plus facilement et à meilleur marché. Les os forment environ ¼ du poids de l'animal récemment abattu; ceux de grande dimension, et d'une épaisseur suffisante, sont séparés pour l'usage des tabletiers.

Les os réservés pour la fabrication du noir, sont soumis à un dégraissage, qui donne des graisses communes, utilisées pour les bougies stéariques; à cet effet, on les brise en fragments, en les divisant, autant que possible, dans le sens de leur longueur, et on les chauffe, avec de l'eau, dans de grandes chaudières, où on les remue fréquemment; la graisse se sépare et vient nager à la surface. On enlève, de temps en temps, les os avec une écumoire, et on les remplace par une charge nouvelle. Une partie des os, avant d'être soumise à la carbonisation, est employée à donner de la gélatine (§ 1721).

Après le dégraissage, les os, égouttés et séchés à l'air, sont carbonisés dans des cylindres, ou dans de gros pots en fonte ou en terre cuite, qui ont ordinairement $0^m,3$ de diamètre et $0^m,4$ de hauteur. On empile ces pots, les uns au-dessus des autres, ou sur une seule rangée horizontale, dans de grands fours chauffés à la houille, portés jusqu'au rouge; on maintient cette température pendant 6 à 8 heures, et l'on enlève les pots. Après le refroidissement complet, on retire le charbon d'os, et on le broie entre des cylindres; il faut éviter, autant que possible, de produire du poussier, car il s'en forme toujours suffisamment pour les besoins de la clarification du sucre (§ 1792); un blutage et un tamisage sur des cribles, à mailles plus ou moins serrées, séparent le poussier et les grains de diverses grosseurs.

Les noirs, dont l'action décolorante a été épuisée pour la clarification des jus et des sirops, peuvent être *révivifiés*, et mis en état de servir à de nouvelles opérations. A cet effet, on les débarrasse, par des lavages, des matières solubles, et on les soumet à une nouvelle calcination, qui carbonise les substances organiques adhérentes, et met les parties charbonneuses à découvert. La surface

des grains reste cependant couverte d'une pellicule de charbon végétal, qui diminue notablement leur activité; on les en débarrasse en leur faisant subir un frottement léger, entre des meules horizontales, qui ne doivent pas exercer une pression suffisante pour les écraser, et l'on sépare, par un blutage, la poussière qui s'est formée. Par la révivification, le noir perd 4 à 5 pour 100 de son poids; cette opération peut être répétée 20 à 25 fois sur le même charbon.

Fabrication des savons.

§ 1794. Nous avons vu (§ 1653) qu'on appelait *savons*, les sels formés par les acides gras avec les oxydes métalliques. Les savons à base de potasse, de soude, et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau. On n'emploie, pour le savonnage du linge et pour la toilette, que les savons de potasse et de soude; ce sont les seuls aussi que l'on fabrique en grand. Dans le commerce, on distingue les savons en *savons durs*, ou à base de soude; et en *savons mous*, ou à base de potasse; les derniers sont plus généralement employés dans les pays du nord; en France, on emploie de préference les savons durs. Les savons formés par une même base sont d'autant plus durs que la matière grasse employee à la saponification a un point de fusion plus élevé.

On prépare les savons en faisant bouillir les matières grasses avec des lessives plus ou moins concentrées de potasse ou de soude caustiques; ces lessives sont obtenues en décomposant les carbonates alcalins, à froid, par la chaux hydratée. On se sert ordinairement de cuviers à double fond; on place sur le fond supérieur, recouvert de paille, la chaux éteinte, mélangée avec le carbonate alcalin pulvérisé, et on le couvre d'une couche d'eau de $0^m,10$. Après quelques heures, le liquide a filtré à travers les matières solides et s'est réuni sur le fond inférieur; on le fait couler alors dans une cuve séparée, d'où on le remonte, à l'aide d'une pompe, dans le premier cuvier, pour le faire filtrer de nouveau à travers la chaux; on continue ainsi jusqu'à ce que l'alcali soit à peu près complétement décarbonaté. En lavant avec de l'eau de chaux qui reste, on obtient des lessives alcalines que l'on emploie ordinairement pour commencer la saponification des matières grasses. Cette saponification se fait dans de grandes chaudières que l'on remplit d'abord, au quart, de lessive faible, puis que l'on chauffe à l'ébullition, et dans lesquelles on fait arriver, peu à peu, la matière grasse, en ayant soin de brasser continuellement le mélange; on

ajoute successivement de la lessive faible et de la matière grasse, jusqu'à ce que la chaudière soit suffisamment chargée. Il se forme, d'abord, une émulsion d'un savon, à excès de matière grasse, dans une liqueur ne renfermant que très-peu d'alcali libre, et qu'il faut maintenir bien uniforme par un brassage continuel. On y introduit alors une lessive plus forte, qui convertit le savon à excès d'acides gras en un savon plus basique et plus facilement soluble. Cette lessive, plus chargée, s'ajoute en plusieurs fois, et, en dernier lieu, elle est mélangée de sel marin, ou d'autres sels alcalins, qui précipitent complétement le savon, et le séparent de la lessive. On laisse refroidir, et l'on fait écouler la liqueur aqueuse qui renferme la glycérine, les sels alcalins qui ont déterminé la séparation du savon, et l'excès d'alcali. On ajoute alors une dernière lessive concentrée, on chauffe à l'ébullition, on maintient cette température jusqu'à ce que la lessive ait atteint une densité de 1,15 à 1,20; on enlève le savon qui surnage, on le coule dans des *mises*, et, après qu'il s'est pris en masse, on le divise en parallélipipèdes de dimensions convenables, à l'aide d'un fil métallique.

§ 1795. Le savon le plus estimé est celui de Marseille; on le fabrique avec de la soude caustique et de l'huile d'olive de qualité inférieure, produit de l'expression à chaud des marcs d'olives qui, exprimées à froid, ont déjà donné l'huile de première qualité. On emploie, pour ces savons, deux espèces de soude factice: l'une, appelée *soude douce*, et qui doit être aussi pure que possible; elle produit la saponification; l'autre, fortement chargée de sel marin, et appelée *soude salée*, qui est utilisée pour fournir aux premiers savons, à excès d'acide gras, la quantité de base nécessaire, et pour les précipiter complétement de la liqueur.

La soude douce, concassée, est mêlée avec $\frac{1}{8}$ de son poids de chaux caustique, préalablement éteinte, et chargée dans des bassins en maçonnerie, appelés *barquieux;* on lessive le mélange à plusieurs reprises, et l'on obtient des liqueurs de forces décroissantes. La saponification s'exécute dans de grandes chaudières à parois inclinées, en briques, et à fond de cuivre; on y introduit, d'abord, une lessive à 12°, on la porte à l'ébullition, puis on verse, successivement, l'huile; on agite continuellement avec des râbles. Après quelque temps, on introduit une nouvelle lessive à 15°, et plus tard une lessive à 20°. L'opération entière, nommée *empâtage* dure environ 24 heures, et produit un savon avec excès d'acide gras; il est important que la soude employée soit aussi complétement que possible débarrassée de sel marin. Arrivé à ce point, on procède au *relargage*, qui a pour but de rendre le savon plus alca-

lin et de le séparer des lessives. A cet effet, on ajoute des lessives salées, marquant de 20 à 25°, qu'un ouvrier projette peu à peu à la surface du liquide de la chaudière, et qu'un autre répand dans toute la masse en agitant continuellement avec son râble. La pâte, jusque-là homogène et visqueuse, se transforme en grumeaux, qui se séparent de la liqueur aqueuse. On laisse reposer pendant 2 ou 3 heures, et l'on fait écouler la lessive. Après cette opération, qui porte le nom d'*épinage*, on traite encore deux fois avec de la lessive salée fraîche, pour donner au savon la composition convenable; puis, après avoir fait couler les dernières eaux, on travaille la pâte avec des pelles pour la rendre homogène; on y ajoute souvent de petites quantités de lessives faibles ou d'eau pure, suivant la nature du savon que l'on cherche à préparer, on la coule dans les mises, et, après refroidissement, on la débite en morceaux.

§ 1796. On trouve dans le commerce deux espèces de savons : le *savon blanc* et le *savon marbré*. Les veines bleuâtres que l'on remarque dans ce dernier sont produites par une petite quantité de savon à base d'alumine et de protoxyde de fer, et par du sulfure de fer produit par un peu de sulfure de sodium qui existe toujours dans les lessives. Ces substances étrangères n'ont, par elles-mêmes, aucune utilité; dans quelques cas, même, elles peuvent être nuisibles; mais leur présence est un indice certain que le savon ne renferme pas au delà de 30 pour 100 d'eau, et c'est pour cela que le savon marbré est recherché par les consommateurs. En effet, quand la pâte est plus hydratée, elle est plus fluide et plus légère; les composés métalliques s'y déposent facilement, et l'on ne réussit plus à les incorporer, sous forme de veines, dans les savons.

Pour obtenir le savon blanc, on délaye la pâte, à une température modérée, dans des lessives faibles, et on l'abandonne au repos dans des chaudières closes; les savons d'alumine et de fer se déposent au fond, on enlève le savon blanc qui surnage, et on le porte dans les mises. Pour préparer le savon marbré, on ajoute moins de lessive; les savons d'alumine et de fer ne se déposent plus complétement, et se séparent seulement en petites veines de la masse. Les pains de savon marbré se décolorent ordinairement à l'air, parce que le protoxyde et le sulfure de fer se transforment en sesquioxyde; mais on reconnaît toujours la marbrure dans une coupure fraîche. Les savons marbrés renferment ordinairement 30 pour 100 d'eau; les savons blancs n'en renferment pas moins de 40 à 50.

Les résines forment, avec les alcalis, des sels qui présentent des propriétés analogues aux savons; on fabrique aujourd'hui des sa-

vons jaunes, dont les acides gras sont, en partie, remplacés par de la colophane.

§ 1797. Les savons mous sont préparés avec des huiles de chènevis, de lin, de colza...; la base est la potasse. Leur couleur naturelle est un jaune brun, mais on leur donne ordinairement une teinte verte par l'addition d'une petite quantité d'indigo. Le travail se fait à peu près de la même manière que celui des savons durs, si ce n'est qu'on remplace les lessives de soude par des lessives de potasse. Lorsque la saponification est terminée, et que le savon est devenu transparent, on l'amène à la consistance convenable par l'évaporation, et on le coule dans des tonneaux Ce savon est toujours plus alcalin que le savon de soude, et il se dissout plus facilement dans l'eau.

Les savons de toilette sont des savons à base de soude, en général très-hydratés; on les prépare, soit avec de l'huile d'olive, soit avec du suif; ils doivent leur odeur agréable à des essences qu'on introduit, à la fin du travail, dans les mises. Les savons transparents, incolores ou colorés, se préparent en dissolvant, dans l'alcool, les savons de suif bien desséchés, concentrant convenablement, par distillation, et versant la liqueur limpide et transparente dans des moules où elle se solidifie. On y incorpore d'ailleurs diverses matières colorantes organiques.

Principes chimiques de l'art de la teinture.

§ 1798. L'art de la teinture a pris aujourd'hui un tel développement, que pour en donner une idée complète, il faudrait en donner une description beaucoup plus étendue que nous ne pouvons le faire dans ce cours élémentaire; nous serons donc obligé de nous borner à l'exposé des principes chimiques sur lesquels repose la préparation préliminaire que doivent subir les fibres textiles pour acquérir les conditions convenables à la fabrication des tissus, et de ceux sur lesquels est fondée la fixation des matières colorantes.

Préparation préliminaire des fibres textiles.

§ 1799. Les fibres textiles qui servent à la confection des étoffes sont ou d'origine végétale ou d'origine animale; les premières sont, principalement, le chanvre, le lin et le coton; la laine, les poils des animaux et le fil du ver à soie fournissent les secondes.

Le coton est formé de ligneux, presque pur. Le chanvre et le lin sont composés de ligneux en longs filaments, qui, dans l'état de sécheresse, sont adhérents les uns aux autres par une matière géla-

tineuse, qu'on a appelée *pectine*, bien qu'elle soit probablement différente de celle qu'on trouve dans les fruits, et qu'il faut leur enlever pour les rendre propres au filage et au tissage. Pour y parvenir, on les soumet au *rouissage*, opération qui consiste à les plonger, reliés en bottes, dans l'eau, où on les abandonne jusqu'à ce qu'ils commencent à éprouver une fermentation qui se manifeste, dans les eaux stagnantes, par une odeur très-désagréable. On retire alors les bottes du *routoir*, et, après les avoir laissées sécher à l'air, on les soumet à des opérations mécaniques, qui ont pour objet de détacher les matières étrangères, devenues friables par la dessiccation qui a suivi le rouissage, et d'isoler les fibres. Le chanvre et le lin, ainsi préparés, sont devenus propres à la filature; celle-ci les transforme en *fils écrus*, qu'on emploie immédiatement au tissage. Le coton ne subit pas de préparation préliminaire; il est immédiatement propre à être filé, puis tissé.

§ 1800. La laine, telle qu'elle existe sur l'animal vivant, est imprégnée d'une quantité considérable de matières étrangères, connues vulgairement sous le nom de *suint*, et qui consistent essentiellement en substances solubles dans l'eau et en substances grasses qui y sont insolubles. Le plus souvent les moutons sont lavés avant d'être tondus, et la laine qu'on en obtient est appelée *laine lavée à dos;* elle a perdu ainsi la plus grande partie de ses matières solubles, et une portion des matières grasses qui se sont séparées à l'état d'émulsion. Les laines qui n'ont pas subi le lavage à dos se nomment *laines surges;* l'opération qui a pour but de débarrasser de leurs matières étrangères les laines surges et les laines lavées à dos, porte le nom de *désuintage*.

Lorsqu'on a à sa disposition des laines surges, on combine leur désuintage avec celui des laines lavées à dos, de la manière suivante : on compose un bain avec 300 litres d'eau et 72 à 78 d'urine putréfiée; on chauffe ce bain à 50 ou 60° pour les laines faciles à désuinter ou *laines tendres*, et à 70 ou 75° pour les laines très-chargées de suint ou *laines dures*. On commence par plonger dans ce bain 3 à 4 kil. de laine surge, que l'on agite avec un bâton pendant 10 minutes; on les retire ensuite, et on les laisse égoutter au-dessus de la chaudière. On opère de même sur un autre lot de 3 à 4 kil., jusqu'à ce qu'on ait fait passer en tout 40 kil. de laine surge. On ajoute alors au bain 6 à 7 kil. d'urine putréfiée, et l'on y passe 50 kil. de laine lavée à dos, dont le désuintage s'opère, tant par le carbonate d'ammoniaque de l'urine putréfiée, que par les matières alcalines abandonnées par la laine surge. On répète la même opération sur un nouveau lot de 40 kil. de laine lavée à dos; après

quoi l'on ajoute une nouvelle dose de 6 à 7 litres d'urine putréfiée, et on y lave 20 kil. de laine surge. On continue de la même manière, pendant toute la journée, le désuintage successif de la laine surge et de la laine lavée à dos, dans les proportions que nous venons d'indiquer, en ajoutant de l'urine, à chaque passe de laine surge. Les laines surges, après cette première opération, doivent être considérées comme laines lavées à dos, et traitées de la même manière.

Lorsque le laveur de laine ne dispose pas de laine surge, il compose son bain de 650 litres d'eau et de 300 litres d'urine; il le chauffe à 50 ou 60°, et il y passe 30 kil. de laine en 5 lots, qu'il laisse chacun dans le bain, pendant 12 ou 15 minutes. Il ajoute alors 1 litre d'eau et 2 litres d'urine, puis il procède au désuintage d'une nouvelle portion de 30 kil. Il continue ainsi les lavages dans le même bain pendant toute la journée. Quelques laveurs ajoutent de l'argile marneuse à leur bain.

Les laines lavées à dos renferment moins de 15 pour 100 de suint; les laines surges en contiennent beaucoup plus, et elles perdent par le lavage, le désuintage et la dessiccation jusqu'à 60 ou 70 pour 100 de leur poids. Lorsque les laines lavées renferment moins de 5 pour 100 de suint, on les désuinte souvent au savon ou au carbonate de soude.

Les matières grasses du suint sont de nature particulière; on leur a donné les noms de *stéarérine* et d'*élaïérine;* la première est solide, mais incristallisable; la seconde est huileuse. Ces substances ne se saponifient pas par les lessives alcalines faibles; quand on les fait bouillir, pendant très-longtemps, avec une dissolution de potasse caustique, on trouve dans la liqueur deux sels de potasse formés par deux acides gras particuliers qu'on a appelés *acides stéarérique* et *élaïérique;* mais on n'a pas réussi à y constater une substance neutre analogue à la glycérine. Il est possible que l'oxygène de l'air intervienne dans la formation de ces acides gras.

Après le désuintage, la laine est soumise au lavage en rivière dans des paniers d'osier. Lorsqu'elle est parfaitement blanche, on l'expose humide, pendant quelque temps, dans des chambres où l'on brûle du soufre; l'acide sulfureux achève la décoloration (§ 131), et on enlève l'excès en soumettant la laine à de nouveaux lavages. Il est important de ne pas trop prolonger l'action de l'acide sulfureux, car celui-ci exerce une action décomposante sur la matière azotée de la laine.

La laine renferme, en outre, un principe immédiat sulfuré, que l'on peut séparer par des immersions successives dans l'eau de

chaux. La laine qui a été chauffée avec une dissolution alcaline faible, dégage de l'acide sulfhydrique quand on la chauffe ensuite avec de l'eau acidulée ; elle se colore en noir quand on la fait bouillir avec une dissolution d'un sel de plomb ou de protoxyde d'étain.

§ 1801. La soie écrue, telle qu'on l'obtient par la filature des cocons, est imprégnée d'une substance gélatineuse, qui lui donne beaucoup de roideur, et, en général, une couleur jaune d'or. Cette matière, qui forme environ le $\frac{1}{4}$ du poids de la soie écrue, est facilement dissoute par les liqueurs alcalines; mais, comme les alcalis caustiques attaquent la soie elle-même, on emploie, presque toujours, le savon, et, rarement, le carbonate de soude.

L'opération porte le nom de *décreusage de la soie ;* elle se compose de trois opérations successives : le *dégommage*, la *cuite* et le *blanchiment.* Le dégommage se fait dans une chaudière étamée renfermant, pour 100 parties de soie, de 1800 à 2500 parties d'eau et 30 parties de savon. On commence par chauffer à l'ébullition pour dissoudre le savon, puis on ajoute de l'eau froide pour abaisser la température à 90 ou 95° ; on y plonge alors la soie en écheveau supportée par des bâtons appelés *lisoirs ;* on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle ait perdu complétement sa matière gélatineuse, on la tord ensuite à la cheville et on la dresse. Cette opération dure $\frac{3}{4}$ à $\frac{1}{2}$ heure. On réunit ensuite plusieurs écheveaux, on en forme une *poche* que l'on fait bouillir pendant 1 $\frac{1}{2}$ heure dans un bain renfermant de 20 à 30 de savon pour 2000 d'eau ; c'est la *cuite.* On défait les poches, on tord les écheveaux, on les dresse à la cheville, et on les lave dans une dissolution faible de carbonate de soude, puis en rivière. Le blanchiment consiste à plonger la soie, supportée sur des lisoirs, dans un bain chauffé à 95°, et composé de 300 litres d'eau et de 500 à 750 grammes de savon blanc de Marseille. Les soies qui doivent présenter les plus beaux blancs sont exposées, en outre, à l'acide sulfureux.

Préparation préliminaire des étoffes.

§ 1802. Les étoffes de coton qui doivent être imprimées subissent un *grillage* ou un *tondage*, qui ont pour but d'enlever les filaments ou *peluches* qui dépassent le tissu. Le tondage s'exécute au moyen de machines appelées *tondeuses,* et composées de deux cylindres tournants, dont l'un, garni de brosses, relève les peluches, tandis que l'autre, muni de couteaux disposés en hélice, les coupe. Dans le grillage, on fait passer rapidement l'étoffe sur un demi-cylindre métallique chauffé au rouge presque blanc qui brûle le duvet.

§ 1803. Les étoffes de coton qui doivent être livrées d'une blancheur parfaite, sont soumises au *blanchiment*. Cette opération s'exécute également, mais plus ou moins complétement, sur les tissus qui doivent passer à la teinture.

Le blanchiment des étoffes de lin et de coton se fait par deux méthodes différentes : 1° par des lavages aux lessives alcalines et l'exposition sur le pré ; 2° par le chlore ou les hypochlorites alcalins.

La première méthode est la plus ancienne ; elle était surtout employée pour le blanchiment des toiles de lin et de chanvre. Elle se compose des opérations suivantes : 1° le *dégraissage* ou *dégommage*, qui consiste à plonger les toiles, pendant 24 heures, dans une dissolution faible de potasse caustique, chauffée vers 37°, à les laver, puis à les faire bouillir, pendant 20 minutes, dans la même lessive alcaline ; 2° le *roussi* qui consiste à griller, comme nous l'avons dit (§ 1802), les toiles dégraissées, après les avoir toutefois lavées à l'eau et comprimées entre les cylindres ; 3° le *blanchiment*, qui se compose d'une ébullition de 6 heures avec une lessive alcaline renfermant 1 partie de potasse caustique pour 16 parties de toile, d'un lavage à grande eau et d'une exposition pendant 5 ou 6 heures sur le pré. On renouvelle les lavages alcalins et l'exposition sur le pré jusqu'à ce que les toiles soient parfaitement blanches. Pendant l'exposition sur le pré, sous l'influence des rayons solaires et de l'humidité, les matières colorantes se décolorent, absorbent de l'oxygène et se changent en nouvelles substances plus facilement solubles dans les liqueurs alcalines. Enfin les toiles sont passées dans un bain chauffé à 40 ou 50°, et contenant $\frac{1}{60}$ d'acide sulfurique, qui a pour but de dissoudre les oxydes métalliques. On les lave ensuite en rivière, et on les soumet au calendrage.

Cette méthode exige beaucoup de temps. Le blanchiment par le chlore ou par les hypochlorites est plus expéditif ; le chlore agit sur les matières colorantes en présence de l'eau ; il décompose cette eau en hydrogène, qui se combine au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène, à l'état naissant, oxyde les matières résineuses et colorantes, et les rend solubles dans les lessives alcalines. Les hypochlorites sont ramenés à l'état de chlorures métalliques, et agissent à la fois par l'oxygène naissant, abandonné par l'acide hypochloreux et par la base ; le concours d'un acide, opérant la décomposition de l'hypochlorite, active la décoloration. Ainsi, dans les deux méthodes, c'est toujours, en définitive, une action oxydante qui produit la décoloration et la destruction des matières étrangères.

C'est toujours l'hypochlorite de chaux, en dissolution dans l'eau,

que l'on emploie aujourd'hui pour le blanchiment des toiles. Il est préférable d'employer des dissolutions étendues, parce que l'on risque moins d'altérer la matière ligneuse du tissu ; mais le blanchiment demande alors plus de temps.

Les toiles qui viennent de passer sur le cylindre incandescent pour subir le grillage, sont plongées immédiatement dans un cuvier rempli d'eau, qui les refroidit. Elles y restent pendant 24 heures, et y perdent une portion notable de principes solubles. On les exprime complétement par le battage ou entre des cylindres, puis on les maintient pendant 12 heures dans un cuvier rempli d'eau chauffée à la vapeur, où on les dispose par couches alternatives avec de la chaux éteinte. Après un nouveau battage, on les fait séjourner pendant 12 heures dans une lessive de soude caustique, composée, pour 300 de toile, de 10 de soude caustique pour 1500 d'eau. On remplace cette lessive par une autre qui ne renferme que 7,5 de soude, et que l'on fait agir également pendant 12 heures. Les toiles, complétement exprimées, sont passées à l'hypochlorite de chaux, puis à l'acide sulfurique. Le bain d'hypochlorite contient ordinairement $0^{\text{litre}},15$ de chlore par litre d'eau, les toiles y sont immergées, et, au sortir du bain, elles passent entre deux cylindres de bois qui les compriment ; elles descendent immédiatement dans un bain acidulé par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, qui active le blanchiment en isolant l'acide hypochloreux. Après un lavage en rivière, les toiles sont soumises une seconde fois à l'action successive des lessives alcalines, de l'hypochlorite de chaux et du bain acide. Enfin, après un lavage complet en rivière, on les sèche dans des séchoirs, et on leur donne plus de corps par un apprêt à l'amidon.

Mordançage.

§ 1804. Les matières des tissus ont, pour un grand nombre de substances colorantes, une affinité assez grande pour les fixer à leur surface et pour prendre une coloration intense. La combinaison est cependant rarement assez intime pour que la teinture résiste aux lavages, surtout avec les savons alcalins. On lui donne une fixité beaucoup plus grande, et, en même temps, plus d'éclat à la couleur, en faisant déposer préalablement sur les fibres textiles certaines substances qui ont, pour ces fibres, plus d'affinité que les matières colorantes, et qui jouissent en même temps de la propriété de former, avec les matières colorantes, des combinaisons assez stables pour résister aux lavages à l'eau pure et à l'eau de savon. Ces substances, qui servent, pour ainsi dire, d'inter-

médiaire entre les fibres textiles et les matières colorantes, sont appelées *mordants*. Les affinités en vertu desquelles ils se fixent sur les tissus, présentent, avec celles que nous reconnaissons dans les actions chimiques ordinaires, cette différence essentielle, que, dans ces dernières, les combinaisons n'ont ordinairement lieu qu'entre des substances désagrégées, et que, si l'un des corps est primitivement agrégé, il se désagrége par le seul fait de la combinaison tandis que, dans la teinture, les fibres textiles conservent leur forme et leur consistance, sans que les mordants et les matières colorantes qui s'y fixent opèrent la moindre désagrégation.

Certains mordants ne modifient pas la nuance des matières colorantes; ce sont les sels d'alumine et les chlorures d'étain. D'autres, au contraire, changent la couleur; tels sont les sels de fer, de manganèse, et de cuivre. Les sels d'alumine employés comme mordants sont le sulfate d'alumine, l'alun et l'acétate d'alumine. Le *mordançage* par l'alun est aussi appelé *alunage*.

Pour aluner les étoffes de coton, de lin ou de chanvre, on les maintient, pendant vingt-quatre heures, dans un bain tiède contenant une partie d'alun pour quatre parties de tissu; une portion de l'alun se fixe sur l'étoffe, et celle-ci devient propre à recevoir la teinture. Pour les couleurs foncées, on emploie l'alun ordinaire du commerce; mais, pour les nuances claires, on se sert de l'alun de Rome, ou d'alun purifié (§ 600), parce que l'alun commun renferme toujours un peu de sulfate de fer qui modifierait la nuance.

Pour aluner la laine, on commence par la faire bouillir, pendant une heure, dans de l'eau de son, on la lave à l'eau pure, et on la maintient, pendant deux heures, en la remuant fréquemment, dans une dissolution bouillante qui renferme 10 à 15 pour 100 d'alun; on y ajoute ordinairement un peu de crème de tartre, qui facilite le dépôt de l'alumine sur le tissu, peut-être en transformant une partie du sulfate d'alumine en tartrate d'une décomposition plus facile. Quand la laine est alunée, on l'abandonne, pendant deux jours, à elle-même, avant de la faire passer en teinture, pour rendre plus intime la combinaison du mordant avec les fibres.

L'alunage de la soie se fait à froid, en la maintenant, pendant 15 à 16 heures, dans un bain qui contient $\frac{1}{60}$ d'alun. Au bout de ce temps on la retire, et on la lave à grande eau.

L'acétate d'alumine, qui est souvent employé au mordançage des étoffes de ligneux, pour certaines couleurs, se prépare en décomposant l'alun par l'acétate de plomb; la dissolution d'acétate d'alumine

que l'on obtient ainsi, est ordinairement épaissie par de l'amidon ou de la gomme.

Les étoffes de ligneux mordancées à l'alun, sont encore soumises, avant de passer à la teinture, à une dernière opération, dont on ne s'explique pas encore bien l'effet; on les plonge, pendant quelque temps dans deux bains d'eau, où l'on a délayé 6 à 8 pour 100 de bouse de vache. Dans le premier de ces bains, on ajoute une certaine quantité de craie, qui paraît avoir pour but de saturer l'acide, lequel se fixe, en partie, sur le tissu, avec le mordant; le second ne contient que de l'eau et de la bouse. On donne à ces bains des températures différentes, selon la nature des tissus et celle des mordants. La bouse de vache paraît agir par les phosphates qu'elle contient, car on peut la remplacer par un mélange de phosphate de soude et de chaux.

On emploie surtout le protochlorure d'étain, pour fournir le mordant d'oxyde d'étain : cet oxyde se fixe très-fortement sur les tissus On emploie souvent aussi le bichlorure d'étain, qui avive en général les couleurs, surtout les couleurs rouges de la cochenille et de la garance. Le mordant d'oxyde de fer est fourni par l'acétate de protoxyde de fer, que l'on prépare en faisant agir l'acide pyroligneux sur de vieilles ferrailles.

Teinture.

§ 1805. Quand les étoffes sont mordancées, on les plonge, pour les teindre, dans des dissolutions chargées de matière colorante, portées à des températures variables, et on les y laisse plus ou moins longtemps, selon la nature du tissu et les couleurs que l'on cherche à obtenir. Il est essentiel que toutes les parties de l'étoffe restent le même temps dans la teinture, afin qu'elles se colorent d'une manière uniforme; à cet effet, on se sert d'un rouleau de bois, disposé au-dessus de la cuve de teinture, et sur lequel l'étoffe est enroulée; on déroule l'étoffe en la laissant descendre d'une manière continue dans le bain. Quand elle y a été plongée entièrement, on l'enroule de nouveau sur le rouleau, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'elle se soit suffisamment chargée de couleur. Pour obtenir des teintes uniformes, il est préférable d'employer plusieurs bains successifs, de plus en plus chargés de matières colorantes, en commençant par les bains les plus pauvres. Les bains sont tantôt formés par une seule matière colorante, tantôt composés de plusieurs matières colorantes mélangées; tantôt, enfin, on fait passer, successivement, l'étoffe à travers deux bains qui renferment, chacun, une matière

colorante spéciale, et l'on obtient ainsi des colorations intermédiaires. On avive souvent les couleurs par des lavages à l'eau de savon, ou avec d'autres dissolutions. Il nous est impossible de donner ici la description de la préparation des diverses cuves de teinture, et des artifices employés par le teinturier; pour en donner une idée exacte, il nous faudrait entrer dans des détails que ne comporte pas le plan de ce cours.

Impressions sur étoffes, et indienneries.

§ 1806. On imprime sur les étoffes unies des dessins de couleurs variées; cette impression se fait, soit par une impression véritable de matières colorantes au moyen de planches en bois gravées en relief, ou avec des rouleaux gravés en relief ou en creux, soit par l'application seule des mordants suivie d'une teinture à la cuve. Dans ce dernier cas, les matières colorantes ne se fixent que sur les dessins mordancés; ceux-ci se colorent seuls d'une manière stable, et le fond de l'étoffe conserve sa couleur primitive, après des lavages convenables.

Les matières colorantes que l'on applique sur les étoffes par impression directe, doivent être épaissies afin qu'elles ne coulent pas, et que les dessins conservent leur pureté. Les substances épaississantes sont l'amidon, cuit ou plus ou moins grillé, la gomme du Sénégal, et la gomme adragante, auxquelles on ajoute souvent une certaine quantité de terre de pipe, et quelquefois de la gélatine. Les étoffes doivent être préalablement mordancées, ou le mordant incorporé à la couleur.

§ 1807. Pour faire comprendre comment on produit les dessins par la voie de la teinture, nous donnerons quelques exemples. Supposons que l'on veuille obtenir un dessin rouge sur une étoffe blanche; on imprimera, sur l'étoffe, le dessin avec du mordant d'alumine épaissi, et l'on passera l'étoffe à la cuve de garance; la matière colorante ne se fixera, d'une manière stable, que sur le dessin mordancé, et, après les lavages, celui-ci restera seul. Si l'on veut obtenir, au contraire, un dessin blanc sur un fond rouge, on imprimera le dessin avec une matière huileuse convenablement épaissie, et l'on passera au mordant; le dessin sera ainsi *réservé*, et, quand on passera l'étoffe à la cuve de garance, le fond seul se teindra en rouge. On peut encore opérer autrement; on teint l'étoffe uniformément en rouge; et l'on y imprime le dessin avec un acide végétal, suffisamment épaissi, et non volatil, de l'acide citrique, ou de l'acide tartrique, par exemple; on le passe ensuite dans un bain d'hypochlorite de chaux, qui décolore immédiatement le dessin

chargé d'acide, sans attaquer sensiblement le fond. On appelle ce mode, *opérer par un rongeur.*

Pour obtenir un dessin violet sur un fond rouge plus ou moins foncé, on mordancera l'étoffe à l'alumine, on y imprimera le dessin avec le mordant de fer épaissi, et l'on passera au garançage; le fond se colorera en rouge, et le dessin en violet. Si l'on veut, au contraire, un dessin rouge sur un fond violet, on passera l'étoffe au mordant d'alumine, on y imprimera le dessin avec un corps huileux, on mordancera ensuite avec l'acétate de fer, et, après avoir enlevé la réserve huileuse par des lessives alcalines, on passera à la cuve de garance.

Les dessins composés de plus de deux couleurs, s'obtiennent avec des machines à plusieurs cylindres, dont chacun imprime sur l'étoffe un mordant particulier, ou une réserve, ou un rongeur, et l'on passe ensuite aux cuves de teinture.

Ces procédés sont loin d'être les seuls qui soient employés pour la teinture, mais ils suffisent pour en donner une idée générale.

Fixation des couleurs par la vapeur.

§ 1808. Beaucoup de couleurs se fixent plus solidement, et prennent des nuances plus belles, lorsqu'on expose les étoffes teintes à l'action de la vapeur. Sous l'influence de la chaleur, la combinaison des fibres textiles avec les mordants et les matières colorantes devient plus intime, et les nuances sont souvent modifiées d'une manière particulière.

Tannage des peaux.

§ 1809. Les peaux des animaux se putréfient facilement à l'air humide; elles se conservent longtemps dans de l'air sec, mais elles y deviennent dures et cassantes. L'opération du tannage a pour but de combiner la matière animale avec une certaine quantité de tannin, qui les rend imputrescibles, leur donne de la souplesse et de l'imperméabilité, que l'on augmente encore par un battage ou cylindrage, appelé *corroyage.* La peau tannée prend le nom de *cuir.* On emploie pour le tannage trois espèces de peaux : les *peaux vertes*, c'est-à-dire les peaux fraîches qui sont apportées au tanneur peu de temps après l'équarrissage; les *peaux séchées* et les *peaux salées*, qui viennent de contrées éloignées, principalement de l'Amérique du Sud. Les cuirs se distinguent eux-mêmes en deux espèces ; *cuirs mous* qui doivent conserver de la souplesse après le tannage;

et *cuirs durs*, qui doivent, au contraire, acquérir la plus grande dureté et la plus grande imperméabilité possibles. Les cuirs mous se fabriquent avec les peaux de vaches, de veaux, de chevaux, etc., on réserve les cuirs de bœuf et de buffle pour confectionner les cuirs durs. On prépare, en outre, avec les peaux de moutons et de chèvres, des cuirs minces et très-flexibles, soit pour la mégisserie, c'est-à-dire la fabrication des gants, soit pour la maroquinerie.

Les peaux destinées à donner des cuirs mous, sont d'abord lavées dans une eau courante, qui les amollit, et les *dessaigne*, c'est-à-dire enlève tous les principes solubles; cette opération ne dure que 2 ou 3 jours pour les peaux vertes; mais elle est beaucoup plus longue pour les peaux sèches ou salées, qui doivent être soumises à plusieurs lavages, à des foulages et à des étirages, jusqu'à ce qu'elles aient acquis la souplesse convenable.

Après le dessaignage, les peaux sont portées à l'atelier de *pelanage*, composé, ordinairement, de cinq bassins remplis de lait de chaux, plus ou moins chargé. Les peaux passent successivement par les cinq bassins, en commençant par celui qui est le plus épuisé, le *pelain mort*, et finissant par le *pelain neuf*, c'est-à-dire par le bassin qui vient de recevoir une charge nouvelle de chaux éteinte. Chaque bassin contient de 200 à 300 peaux; l'opération entière dure de 3 à 4 semaines.

Le pelanage terminé, on procède au *débourrage* ou *épilage*, opération qui consiste à racler les peaux, de haut en bas, avec un couteau émoussé, pour enlever les poils; on lave ensuite celles-ci, et on les travaille sur le chevalet: 1° pour enlever les lambeaux de chair qui y restent encore adhérents; 2° pour rogner les parties inutiles, et les bords toujours plus épais que le reste; 3° pour faire disparaître les aspérités qui recouvrent la peau du côté des poils, opération qui se fait avec une pierre de grès dure, bien unie; 4° pour nettoyer complétement les deux côtés de la peau, ce qui s'exécute avec un couteau à lame circulaire, en mouillant fréquemment les peaux. Après ces diverses opérations, les peaux sont soumises au *gonflement*, c'est-à-dire abandonnées pendant plusieurs jours dans des liqueurs acides faibles; on emploie ordinairement, pour cela, la *jusée*, infusion de *tannée*, c'est-à-dire de tan épuisé par le tannage des peaux dans les fosses, et qui, après avoir aigri au contact de l'air, contient une certaine quantité d'acide lactique. Pendant les 4 premiers jours, on relève les peaux chaque jour, et l'on ajoute, chaque fois, de la tannée; on les laisse reposer pendant 3 ou 4 jours dans la jusée, pour achever le gonflement, et on les porte dans une infusion faible de tan neuf, où on les laisse séjourner 15 jours, en

augmentant de temps à autre la force de la liqueur. Les peaux subissent ainsi un commencement de tannage, et se préparent à recevoir le tannage définitif dans les fosses. Ces fosses sont en maçonnerie imperméable ; on y place, d'abord, une couche de vieux tan de $0^m,15$ d'épaisseur, que l'on recouvre d'une couche de tan frais, de quelques centimètres seulement d'épaisseur : on place ensuite les peaux les unes sur les autres, en les séparant par des couches de tan ; enfin, au-dessus de la dernière couche de tan, on place une couche de tannée de $0^m,3$, que l'on recouvre de planches chargées de pierres. On fait alors arriver dans la fosse assez d'eau, déjà chargée de tan, pour humecter toute la masse, dissoudre le tannin, et l'amener successivement au contact des peaux. Les fosses, ainsi remplies, et contenant de 600 à 700 peaux, sont abandonnées à elles-mêmes pendant 5 à 8 mois : dans cet intervalle de temps, on n'enlève les peaux qu'une seule fois, pour renouveler le tan interposé.

§ 1810. Dans le travail des cuirs forts, on supprime le pelanage, car il n'agirait pas assez énergiquement, mais on le remplace par une légère fermentation putride, que l'on fait subir aux peaux dans des chambres chaudes, où l'on dirige de la vapeur. On épile alors les peaux comme à l'ordinaire, on les place dans la jusée, en y ajoutant toutefois, de temps en temps, un peu d'acide sulfurique qui hâte le gonflement ; puis, on les enfouit, avec le tan, dans les fosses, où on les laisse 18 mois ou 2 ans.

On peut obtenir un tannage beaucoup plus rapide, en *tannant à la flotte*, c'est-à-dire en maintenant, pendant 15 jours ou 3 semaines, les peaux gonflées dans des infusions de tan, que l'on remplace fréquemment par de plus fortes. Les cuirs que l'on obtient ainsi sont moins forts, et acquièrent une couleur foncée qui les déprécie dans le commerce.

§ 1811. Quand les cuirs sont tannés, on les nettoie sur des tables, au moyen de brosses, puis on les sèche pendant quelques jours à l'air. On les soumet alors à un martelage, ou à un laminage, pour leur donner le degré de consistance convenable. Après quoi, ils sont vendus au corroyeur, qui leur fait subir diverses opérations mécaniques, ou les imprègne de matières grasses, selon l'usage auquel il les destine. Les cuirs sont ordinairement colorés en noir avec de l'acétate de fer, que l'on obtient en dissolvant de vieilles ferrailles dans de la bière aigrie ; on passe plusieurs couches de ce sel à la surface du cuir ; le tannin se combine avec le protoxyde de fer, qui passe, à l'air, à l'état de sesquioxyde, et donne une coloration noire très-intense.

§ 1812. On emploie, pour la mégisserie, les peaux de mouton et de chevreau. L'épilage se fait en barbouillant le côté de la chair avec une bouillie de chaux et d'orpiment; au bout de 24 heures, le poil se détache avec la plus grande facilité. On donne alors aux peaux plusieurs façons sur le chevalet, et on les fait immerger, pendant 3 semaines en hiver, et 2 ou 3 jours seulement en été, dans un bain de son qui, par la fermentation, donne de l'acide lactique et détermine le gonflement des peaux. On rend les peaux imputrescibles, non plus par le tannin, mais par le chlorure d'aluminium; à cet effet, on les plonge dans une dissolution chaude renfermant, par peau, 600 à 900gr d'alun, et 150 à 200gr de sel marin. On les blanchit ensuite, en les faisant tremper, pendant 12 heures, dans un bain composé, par peau, de 600 à 700gr de farine et d'un demi-jaune d'œuf, que l'on pétrit jusqu'à consistance de miel, en y ajoutant la liqueur tiède qui a servi à l'aluminage. Les peaux sont ensuite séchées, et soumises à plusieurs opérations mécaniques.

§ 1813. Le maroquin se fait principalement avec les peaux de chèvre. On les écharne, et on les épile à la chaux, puis on les lave longtemps, et avec le plus grand soin, pour enlever complétement la chaux, qui nuirait beaucoup à leur qualité; pour y parvenir plus complétement, on a même soin de les faire séjourner pendant 24 heures dans un bain de son aigri. Les peaux destinées à être teintes en rouge sont cousues deux à deux, le côté de la chair en dedans, de manière à former un sac assez imperméable pour rester gonflé d'air; on les passe ainsi, d'abord, dans un bain de chlorure d'étain, qui sert de mordant, puis dans un bain de cochenille, qui fournit la matière colorante. Après les avoir rincées, on découd le sac d'un côté, et on y introduit la matière tannante; celle-ci n'est pas du tan, mais du sumac, qui est beaucoup plus riche en tannin. Ainsi chargées, on les agite pendant 4 heures dans une dissolution faible de sumac, où on les abandonne ensuite pendant 2 jours. Les maroquins qui doivent prendre une couleur autre que le rouge sont tannés avant la mise en couleur. Dans tous les cas, ils subissent plusieurs préparations mécaniques avant d'être livrés au commerce.

Carbonisation du bois et de la houille.

§ 1814. La plus grande partie du charbon de bois se prépare, dans les forêts, par la *carbonisation en meules*. Sur une aire bien battue, on dispose, verticalement, trois ou quatre grosses bûches qui forment une cheminée de $0^m,25$ à $0^m,30$ de largeur; autour de cette cheminée, on range le bois debout, et sur trois étages super-

posés, dont les diamètres diminuent successivement, de façon à former un tronc de cône posé sur sa large base. Les bois les plus gros sont les plus rapprochés de l'axe de la meule; les plus petits, et les menus branchages, sont placés vers la surface. On couvre la meule de feuilles, de terre, et de détritus charbonneux, appelés *fraisil*, et qui proviennent des précédentes carbonisations. Des ouvertures, ménagées sur le pourtour de la base de la meule, servent à l'introduction de l'air nécessaire à la combustion.

Lorsque la meule est établie, on allume, dans la cheminée, un feu de menu bois que l'on entretient pendant 2 ou 3 heures; au bout de ce temps, le feu s'est communiqué aux bûches avoisinantes, et la cheminée est presque entièrement remplie de menu charbon, on la couvre alors, et l'on pratique, sur le pourtour de la meule, dans la région supérieure, des ouvreaux qui fonctionnent comme cheminées, et appellent vers eux la combustion. Il en sort d'abord des fumées blanches, épaisses, mais, au bout de quelque temps, elles deviennent plus transparentes et bleuâtres; c'est un indice que la carbonisation avance dans la partie supérieure de la meule. On bouche alors les ouvreaux supérieurs, et l'on en pratique d'autres à un niveau plus bas, que l'on ferme, à leur tour, quand les mêmes symptômes s'y sont manifestés, et, ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on atteigne la base de la meule. La carbonisation s'étend donc de haut en bas; la surface de séparation du bois qui se carbonise, de celui qui n'est pas encore altéré par le feu, est un cône renversé, ayant pour axe l'axe même de la meule, et qui s'évase de plus en plus, à mesure que la carbonisation avance, pour se confondre, enfin, avec la base même de la meule. Le bois diminue considérablement de volume par la carbonisation, et la meule s'affaisse de plus en plus. Lorsque la carbonisation est terminée, on ferme toutes les ouvertures, et on laisse le feu s'éteindre. On démolit ensuite la meule, et l'on sépare le bois imparfaitement carbonisé, qui donnerait des *fumerons*.

Les gaz qui se dégagent pendant la carbonisation sont composés : d'azote provenant de l'air qui a servi à la combustion, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, produits, en partie, par la combustion vive du charbon, et, en partie, par la calcination du bois, d'hydrogène, de vapeur d'eau, de plusieurs matières organiques fournies par la distillation du bois, et parmi lesquelles on distingue l'acide acétique, l'esprit de bois, et les matières goudronneuses. Les proportions relatives de ces substances varient, d'ailleurs, dans les divers moments de l'opération.

Par la carbonisation en meules, le bois donne environ 15 pour 100

de charbon ; il en donne jusqu'à 25 et 30 par la distillation, en vase clos; mais celle-ci n'est opérée, avec avantage, que lorsqu'on cherche à obtenir l'acide pyroligneux et le goudron ; elle donne d'ailleurs un charbon léger, peu estimé.

§ 1815. La carbonisation de la houille s'exécute souvent, *en meules*, dans le voisinage des mines. On donne ordinairement à ces meules une forme prismatique allongée, et l'on ménage, à l'intérieur, des conduits horizontaux, longitudinaux et transversaux, et des cheminées verticales, qui servent à la circulation de l'air. Les plus gros morceaux de houille sont placés à l'intérieur; on réserve le menu pour les parties extérieures. La couverte est faite avec de la poussière de houille et de coke; on la mouille pour lui donner plus de consistance. La carbonisation se conduit d'ailleurs à peu près comme celle du bois.

Une autre portion du coke se prépare en soumettant la houille à une combustion incomplète, dans des fours, où l'on règle l'arrivée de l'air de façon à brûler le moins possible de charbon.

Enfin, on prépare encore du coke par distillation de la houille dans des cylindres ; le produit principal est le *gaz de l'éclairage ;* le coke n'est alors qu'un produit accessoire, il est fort léger, et ne convient que pour le chauffage domestique.

Fabrication du gaz de l'éclairage.

§ 1816. Le gaz de l'éclairage est obtenu, ordinairement, par la calcination de la houille. Toutes les houilles ne sont pas également propres à cette fabrication ; les meilleures sont celles que nous avons désignées (§ 1358) sous le nom de *houilles grasses à longue flamme*. Les houilles de Mons et de Commentry, qu'on emploie généralement à Paris, donnent, en moyenne, 23 mètres cubes de gaz pour 100 kilogr. La distillation s'effectue dans de grandes cornues cylindroïdes de fonte ou de terre cuite, placées parallèlement, au nombre de 2, de 3 ou de 5, au-dessus d'un même foyer. Chaque cornue est surmontée d'un tuyau vertical, dont l'orifice, bouché par une plaque de tôle, sert à introduire la houille, et sur lequel s'embranche le tuyau qui donne issue au gaz. La température du fourneau doit être portée au rouge cerise clair, et maintenue à ce point; car, si elle est supérieure, le gaz donne peu d'éclat, parce que le gaz hydrogène bicarboné, et les huiles très-volatiles, auxquels est due principalement la clarté de la flamme, déposent du charbon, et se changent en hydrogène protocarboné, dont la combustion produit peu de lumière ; si, au contraire, la température est plus basse,

il se forme beaucoup d'essences volatiles, qui ne peuvent pas rester en suspension dans le gaz, et se déposent dans les réfrigérants. La durée de la distillation varie selon la qualité de la houille, son état hygrométrique, et la disposition des appareils. Le résidu se compose d'un coke léger, dont on trouve facilement l'emploi pour les foyers domestiques.

Le gaz produit par la distillation de la houille se compose, principalement, d'hydrogène protocarboné, mêlé de quantités variables d'hydrogène bicarboné, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'azote, de matières huileuses plus ou moins faciles à condenser, de produits ammoniacaux et sulfurés, et de substances goudronneuses. A cet état, il répand une odeur très-fétide, et les produits de sa combustion sont, eux-mêmes, odorants ; il est donc nécessaire de le purifier, surtout lorsqu'on doit s'en servir à l'intérieur des habitations. A cet effet, le gaz est amené, au sortir de la cornue, dans un barillet, en partie rempli d'eau, par un tuyau qui plonge dans l'eau de 2 à 3 centimètres, de façon à intercepter la communication des cornues avec les appareils où l'on recueille le gaz. La plus grande partie de l'eau et du goudron se condensent dans le barillet, lequel est muni d'un trop-plein qui maintient constant le niveau du liquide, et laisse écouler continuellement l'excès des produits condensés. Le gaz traverse ensuite une série de tuyaux, plus ou moins refroidis, où s'achève la condensation de l'eau et du goudron ; puis des caisses renfermant des sels métalliques, principalement du chlorure de manganèse et du sulfate de fer, qui décomposent les sels ammoniacaux, et isolent l'acide sulfhydrique ; enfin, il traverse d'autres caisses contenant de la chaux hydratée, qui absorbe le gaz sulfhydrique, l'acide carbonique, et d'autres vapeurs acides. Il est important de ne pas pousser trop loin ces purifications, parce qu'on dépouillerait, trop complétement, le gaz, de ses vapeurs huileuses, et qu'on diminuerait ainsi, notablement, son pouvoir éclairant.

Le gaz est recueilli dans des *gazomètres*, espèces de grandes cloches en tôle, renversées dans de grandes cuves en maçonnerie hydraulique, et remplies d'eau. Le poids de ces gazomètres est partiellement équilibré par des contre-poids, qui doivent ne lui laisser que le poids nécessaire à la pression qu'exige la distribution du gaz aux becs que ce gazomètre doit alimenter. Cette pression se compose : 1° des résistances que le gaz éprouve en circulant dans les tuyaux qui ont ordinairement un grand développement ; 2° de l'excès de force élastique qu'il faut lui conserver pour qu'il sorte des becs en quantité suffisante ; 3° de la pression nécessaire pour le faire arriver dans les quartiers les plus élevés, dont le niveau est

souvent supérieur à celui du gazomètre. Cette dernière pression est facile à calculer quand on connaît la différence h de niveau du gazomètre et du bec le plus élevé, et la densité d du gaz par rapport à celle de l'air ; elle est alors égale au poids d'une colonne d'eau qui a pour hauteur 0,001293 hd.

FIN DU QUATRIÈME ET DERNIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME QUATRIÈME.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME QUATRIÈME.

Imprimerie de Ch. Lahure (ancienne maison Crapelet)
rue de Vaugirard, 9, près de l'Odéon.